MBL/WHOI
0 0301 0015174 2

VERGLEICHEND-PHYSIOLOGISCHE STUDIEN.

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

VON

Dr. C. FR. W. KRUKENBERG.

ZWEITE REIHE.

ZWEITE ABTHEILUNG.

MIT DREI HOLZSCHNITTEN UND DREI LITH. TAFELN.

HEIDELBERG.
CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.
1882.

Alle Rechte vorbehalten.

Die Farbstoffe der Federn.

Dritte Mittheilung.

(Hierzu Taf. I, Taf. II [Fig. 1—4] u. Taf. III [Spectren 1—22].)

Die Federfarbstoffe der Paradiseïden.

Durch meine zweite Abhandlung über die Federfarbstoffe[1]) ist ein seiner charakteristischen Reactionen wegen sehr bemerkenswerthes rothbraunes Pigment aus den gleichsinnig gefärbten Federn des Männchens von Cicinnurus regius bekannt geworden, welches in dem viel matteren, graubraunen Gefieder des Cicinnurus-Weibchens ebenfalls nachgewiesen werden konnte. Ich habe bereits damals eingehender der Verfärbung gedacht, welche Kupfersalze besonders an der essigsauren Lösung dieses Farbstoffes hervorbringen, und es sei zu dem früher Gesagten nur noch ergänzend bemerkt, daß ebenso wie viele andere Metallverbindungen auch die Nickel- und Kobaltsalze einflußlos auf die Farbe der alkalischen, neutralen oder sauren Zoorubinlösungen sind; nur Kupfersalze vermögen den Farbenton der Zoorubinlösungen in auffälligerer Weise umzustimmen. Auf Zusatz von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupfer zu concentrirter Zoorubinlösung bildet sich ein intensiv rothes Präcipitat, dem durch Säure gefällten Turacin im Aussehen täuschend ähnlich. Obgleich die beiden so gewonnenen Farbstoffe kupferhaltig sind und sich äußerlich so auf-

[1]) Vergl.-physiologische Studien. II. Reihe. I. Abth. 1882. S. 151—171. Cf. auch *Meyer, A. B.* Die Farbstoffe der Federn der Edelpapageien und des Königsparadiesvogels. Mitth. des Ornitholog. Vereines in Wien. V. Jahrg. 1881. Nr. 11. S. 83—85.

fallend gleichen, sind sie doch keineswegs identisch; es beweist das schon allein die spectroskopische Untersuchung, deren Resultate gleichfalls im Früheren Mittheilung fanden. Nachträglich sei auch erwähnt, daß das Zoorubin durch Wasserstoffsuperoxyd in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in verhältnißmäßig kurzer Zeit bis auf einen gelblichen Ton gebleicht wird.

Auch des Verhaltens des Zoorubins zu concentrirter Schwefelsäure habe ich damals schon gedacht; doch bedürfen die darüber gemachten Angaben einiger Ergänzungen, weil die Reihenfolge der auftretenden Farben von dem Verhältnisse, in welchem die Zoorubinlösung mit der Säure gemischt wird, abhängt.

Setzt man zu verdünnter (chamoisfarbiger) alkalischer Zoorubinlösung wenig concentrirte Schwefelsäure (1 Tropfen zu circa 5 gr. der Lösung), so verliert sich der rothe Ton, die Farbe der Flüssigkeit geht in ein ziemlich reines Gelb über, und bei weiterm Säurezusatz wird sie heller gelb. Fügt man dagegen wenig verdünnte Zoorubinlösung zu viel concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Säure zuerst blaugrün und schließlich schmutzig violett. Noch anders verläuft das Farbenspiel, wenn ein größeres Volum concentrirter Zoorubinlösung mit wenig concentrirter Schwefelsäure versetzt wird. In diesem Falle färbt sich die Zoorubinlösung zuerst gelber, dann nach reichlicherem Säurezusatz bräunlich und bei weiterem Ansäuern violettbraun; später geht die Farbe in ein neutrales Grau, in ein grünlich Schwarz über, welches schließlich in ein reines Grün umschlägt, aber ohne daß die Färbung bis zu dem reinen Blaugrün zu bringen ist, welches beim Mischen von viel concentrirter Schwefelsäure mit wenig verdünnter Zoorubinlösung sichtbar wird.

Wird in einen Glascylinder zu einer concentrirteren Zoorubinlösung vorsichtig concentrirte Schwefelsäure gegossen (sodaß sich die Säure rasch senkt und beide Flüssigkeitsschichten sich gut von einander abgrenzen), so färbt sich die Zoorubinlösung nicht

nur heller gelb, sondern gleichzeitig entsteht darin eine rothbraune wolkige Fällung von Zoorubin. Die Schwefelsäure färbt sich an der Berührungsfläche mit der Farbstofflösung dunkelgrün, die Zoorubinsolution dagegen zu Anfang violett; später gibt sich dieses Anfangsstadium der Säureeinwirkung an einer höher gelegenen Zone der Farbstofflösung zu erkennen, und die der Säurewirkung am meisten exponirt liegenden unteren Schichten erscheinen alsdann roth. Die grüne Farbe, welche die Säure angenommen, verschwindet zuletzt wieder, und die roth gefärbte Zone wird die unterste. Am besten läßt sich diese Erscheinung beobachten, wenn man eine beiderseits offene Capillarröhre mit der Zoorubinlösung am abwärts gerichteten Ende vollständig anfüllt und diese in einen engen Glascylinder senkt, in welchem sich concentrirte Schwefelsäure befindet. Die Schwefelsäure steigt alsdann vermöge der Capillarität allmälig in dem Rohre nach oben und schiebt die Farbstofflösung vor sich her, ohne sich mit ihr in nennenswerther Weise zu mischen.

Alle diese verschiedenen Farben scheinen bestimmten Verbindungen, welche die Schwefelsäure mit dem Zoorubin eingeht, zu entsprechen; denn durch vorsichtiges Mischen mehrerer gleich großer Portionen einer Zoorubinlösung mit verschiedenen Mengen concentrirter Schwefelsäure gelang es, die Mischung nach Wunsch stundenlang hellgelb, blaugrün, von neutral grauer Farbe, roth oder violett zu erhalten; am unbeständigsten erwies sich das hellgelbe Gemisch, dessen Farbe am frühesten in Roth umschlug.

Von todten thierischen Geweben wird das Zoorubin aus seinen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen sehr langsam angezogen; es bedurfte bei den Färbungen, welche Herr Dr. *A. Ewald* die Freundlichkeit hatte auszuführen, immer eines oder mehrerer Tage; die nach dieser Zeit erhaltenen Tinctionen übertrafen aber alle Erwartungen. Es ergab sich bei den in dieser Richtung

ausgeführten Versuchen, daß das Zoorubin ziemlich die Mitte hält zwischen dem Hämatoxylin wie Karmin einerseits und gewissen Anilinfarbstoffen (Methylgrün) anderseits. Wie das Karmin bewirkt es eine discrete Kernfärbung (an Drüsen, Bindegewebe, Knochenmarkzellen etc.), die bei Anwendung von Zoorubin schön intensiv mahagonibraun ist, und ferner eine starke Tinction der inneren Schicht (*Huxley*'sche Schicht) der inneren Haarwurzelscheide. Das Färbungsvermögen des Zoorubins unterscheidet sich aber dadurch von dem des Karmins, daß es (ähnlich wie die Anilinfarbstoffe) Knochen, welche mit verdünnter Salzsäure entkalkt wurden, ungefärbt läßt, während es umgekehrt Reste verkalkt gewesenen Knorpels im endochondralen Knochen deutlich braun färbt. Das Bindegewebe bleibt in Zoorubinlösungen ungefärbt; eine nur schwache Tinction nehmen darin die Muskelfasern an. Nicht verkalkter Knorpel wird vom Zoorubin gar nicht oder nur ganz schwach braun gefärbt. Die durch Zoorubin künstlich gefärbten Gewebe verhalten sich genau so wie die zoorubinhaltigen Federn: sie geben in beschriebener Weise die Schwefelsäureprobe, aber nicht die Kupferreaction.

Seltsamerweise ziehen echte Epidermoïdalproducte (Haare, Federn) das Zoorubin nicht aus seinen Lösungen an; eine Thatsache, welche überall da die volle Berücksichtigung verdient, wo die Entscheidung der Frage angestrebt werden soll, ob die Pigmente als solche den Federtheilen, in welchen wir sie finden, durch den Säftestrom zugegangen oder ob dieselben nicht vielmehr erst an Ort und Stelle das geworden sind, als was wir ihnen hier begegnen. Auf diese Frage werden wir im Folgenden zurückzukommen haben.

Durch die Güte von Herrn Hofrath *A. B. Meyer* erhielt ich eine große und als solche gewiß seltene Collection von Paradiseïden, welche mir ein sehr erwünschtes Material bot, nicht nur für die angeführten Ergänzungen meiner früheren Arbeiten,

sondern auch für die Klarlegung des Zoorubinvorkommens bei den einzelnen Repräsentanten dieser Familie.

Außer beim Männchen und Weibchen von Cicinnurus regius fand ich Zoorubin in allen rothen Federn von Paradisea rubra (Männchen); in den braunen Federn fehlte es dagegen sowohl bei dieser Species als auch bei Paradisea papuana. Bei letztgenannter Paradiesvogelart verdanken nur die rothen lanzettförmigen Flecke (nahe an der Basis des Fahnenschaftes) auf den prächtigen gelben Schmuckfedern ihr Colorit dem Zoorubin. Ich vermißte ferner das Zoorubin sowohl in den schwarzen Federn von Parotia sexpennis (beim Männchen wie Weibchen) und Seleucides alba (Männchen), in den braun oder schwarz gestreiften von Seleucides alba (Weibchen) als auch in den braungelben Federn, welche bei einigen dieser Arten vorkommen. Bei Diphyllodes (Epimachus) magnifica war dagegen das Zoorubin sowohl in den gelbbraunen Federn des Weibchens als in den rothbraunen am Nacken des Männchens durch die Kupfer- wie Schwefelsäurereaction der gefärbten schwach alkalischen Federauszüge (in den Federn des Weibchens durch Schwefelsäure auch direct) nachzuweisen; in den gelbbraunen Federn sowie in den metallisch glänzenden schwarzbraunen Hals- und Brustfedern von Diphyllodes magnifica (Männchen) fehlte aber das Zoorubin ebenso vollständig wie in dem gelben und orangefarbigen Gefieder von Xanthomelus aureus. Aus diesen Befunden erhellt gewiß zur Genüge, daß die äußerlich hervortretende Färbung der Federn keine sicheren Anhaltspuncte für die Verbreitung des Zoorubins zu bieten vermag.

Jüngst erhielt ich einige Hahnenfedern, welche den zoorubinreichen von Cicinnurus regius und Paradisea rubra in ihrer Färbung außerordentlich ähnlich waren; aber trotzdem auch der rothe Farbstoff aus den Hahnenfedern (wie zwar die meisten braunen, roth- oder gelbbraunen Pigmente der verschiedenartigsten Federn) in 1—2%ige warme Sodalösung leicht überging,

und diese Lösung ebenfalls einer zoorubinhaltigen in der Farbe glich, so war der Farbstoff doch vom Zoorubin durch alle für dieses specifisch befundenen Reactionen auf's Bestimmteste zu unterscheiden. Zweifelsohne mit dem Zoorubin genetisch nahe verwandt, aber, wie es scheint, gleich vielen anderen braunen Federfarbstoffen ohne auffälligere charakteristische Merkmale ist das

Pseudozoorubin. Mit diesem Namen will ich den Farbstoffkörper bezeichnen, welcher sich gegen Lösungsmittel, gegen Wasserstoffsuperoxyd, gegen Säuren und Alkalien etc. genau so wie das Zoorubin verhält, mit Zoorubin vergesellschaftet (bei Paradisea rubra) oder auch ohne dieses (bei P. papuana) in den rostfarbigen (rothbraunen) Federn (so z. B. in den Schwanz-, Flügel- und Brustfedern bei P. rubra, in den Schwanz-, Brust- und Bauchfedern bei P. papuana) auftritt, welches aber weder in Lösung noch in fester Form (in den Federn oder durch Säure aus seiner alkalischen Lösung niedergeschlagen) die Schwefelsäure- und Kupferreactionen des Zoorubins gibt. Gleich dem Spectrum des Zoorubins ist das der alkalischen, neutralen oder sauren Pseudozoorubinlösungen völlig frei von Absorptionsstreifen.

Ebensowenig wie aus den zoorubinführenden Federn erhält man aus den rein pseudozoorubinhaltigen (ohne oder nach vorausgegangenem Andauen der Federn mittelst Pepsin- oder Trypsinflüssigkeiten) durch kalten und siedenden Alkohol, durch Aether oder Chloroform, durch Benzin oder fette Oele den Farbstoffkörper in Lösung. Ein dem Zoonerythrin verwandtes rothes Pigment fehlt in den pseudozoorubinhaltigen Federn aller von mir untersuchten Paradiesvogelarten völlig, doch kommt darin nicht selten ein in Alkohol löslicher gelber Farbstoff vor, und bei Paradisea rubra finden sich an den Schwingen einzelne Federn, welche zum Theil durch Pseudozoorubin braun, zum Theil durch das später näher zu charakterisirende Paradiseofulvin rein gelb gefärbt sind.

Wird einer Pseudozoorubinlösung concentrirte Schwefelsäure zugesetzt oder erstere letzterer hinzugemischt, so verändert sich die Farbe der Lösung in bemerkbarer Weise nicht. Das Pseudozoorubin läßt sich zwar ebenso wie das Zoorubin den Federn durch concentrirte Schwefelsäure entziehen, aber die Schwefelsäure färbt sich im erstern Falle nicht blaugrün und später violett (wie es geschieht in Berührung mit einem zoorubinhaltigen Gewebe), sondern sie nimmt die rothbraune Farbe des Pseudozoorubins an, welche keinem weiteren Farbenwechsel unterliegt.

Todte menschliche Haut verhält sich gegen Pseudozoorubinlösungen sehr ähnlich wie gegen die des Zoorubins; nur ist die Färbung im ersteren Falle weniger rein und intensiv. Die verkalkten Reste des Knorpels werden auch vom Pseudozoorubin stärker als der Knochen gefärbt; eine deutlich braune Farbe nehmen damit die Zellkerne des Knochenmarks an.

Die gelben Pigmente. Genau so wie wir bei einer Papageienart (Aprosmictus melanurus) den unter den Vögeln weit verbreiteten gelben Federfarbstoff, das Zoofulvin, antreffen, bei anderen Species dieser Familie dagegen aus den gelben Federn ein gelbes Pigment (Psittacofulvin) von scheinbar ganz abweichenden Eigenschaften erhalten, liefern uns auch gewisse Federn einiger Paradiseïden bei Behandlung mit siedendem Alkohol gelbe Farbstofflösungen, deren Absorptionsverhältnisse von denen der reinen Coriosulfurinlösungen kaum abweichen, andere gelbe Paradiesvogelfedern hingegen solche, welche durch das Fehlen jedes erkennbaren Absorptionsstreifens im Spectrum ganz abweichender Natur zu sein scheinen.

Die Spectren, welche die Lösungen des gelben Farbstoffkörpers (in Alkohol, Aether und Chloroform) aus den schön gelbgefärbten Schmuckfedern von Paradisea papuana geben, stimmen in der Lage der Bänder (cf. Taf. III, Spectr. 11—14) mit den entsprechenden Coriosulfurinlösungen, welche aus den Tarsal-

häuten der Gabelweihe, des Huhnes, aus Gänseschnäbeln, aus dem Unterhautfettgewebe des Casuars etc. von mir erhalten wurden, fast genau überein; die höchst geringen Abweichungen, welche sich in den Parallelfällen hierbei zu erkennen geben, könnten und werden auch aller Wahrscheinlichkeit nach in Verunreinigungen der Farbstofflösungen begründet liegen[1]). Es überraschte mich deshalb aber nicht wenig, als die Spectren der aus den gelben glasartigen Nackenfedern von Diphyllodes magnifica und den gelben bis gelbbraunen Kopf-, Nacken- und Rückenfedern von Paradisea papuana und P. rubra genau auf dieselbe Weise gewonnenen stark und rein gelb gefärbten Flüssigkeiten bei wechselnder Schichtendicke bei Lampenlicht oder mittelst eines Heliostaten bei directem intensiven Sonnenlichte untersucht, trotz aller Variationen der Beleuchtung kein Streifenspectrum zeigten; und zwar gilt das nicht nur von den alkoholischen Lösungen, sondern auch von denen, welche mit Aether, Chloroform, Benzol, Mandelöl und Schwefelkohlenstoff bereitet waren. Um diesen negativen Befunden die nöthige Berücksichtigung zu theil werden zu lassen, bezeichne ich das gelbe Pigment der letztgenannten Federn als **Paradiseofulvin;** ich betone aber dabei, daß ich in diesem wie in ähnlichen Fällen nur deshalb einen neuen Namen einführe, weil mir derselbe vergleichend-physiologisch nützlich erscheint, weil ich dadurch zu verhindern glaube, daß dort generalisirt wird, wo jeder experimentelle Anhalt dafür mangelt. Es liegt mir vollständig fern, mit jeder neuen Bezeichnung den Gedanken an eine chemische Individualität zu verknüpfen; doch bevor wir nicht ganz genau wissen, wie es sich hier mit der chemischen Verwandtschaft der Farbstoffe thatsächlich verhält, haben wir in der ver-

[1]) Die aus den Federn von Paradisea papuana gewonnene sehr geringe Menge dieses Farbstoffes wurde beim Lösen in Schwefelkohlenstoff fast vollständig zersetzt, sodaß das Spectrum der Schwefelkohlenstofflösung nicht bestimmt werden konnte.

gleichenden Physiologie jedenfalls mehr den Differenzen als den wahrscheinlichen Uebereinstimmungen Rechnung zu tragen.

Aus den gelben Paradiesvogelfedern ist der Farbstoff im Allgemeinen schwierig zu extrahiren; werden die auch noch so fein zerschnittenen Federfahnen direct mit Alkohol ausgekocht, so gehen nur höchst geringe Farbstoffmengen in den Alkohol über. Auch bei nachträglicher Behandlung der Federn mit Aether oder Chloroform ist das Resultat kein nennenswerth günstigeres. Vollständiger ist die Extraction, wenn die Federn vor dem Auskochen mit Alkohol durch Erwärmen mit 2 %iger Sodalösung oder (wobei es jedoch der größten Vorsicht bedarf, weil ein Theil des gelben Farbstoffes durch die Lauge leicht in einen orange oder braungelben umgewandelt und dieser von der alkalischen Flüssigkeit gelöst wird) durch sehr verdünnte Natronlauge oder endlich, was am meisten zu empfehlen ist, durch Andauen mit Trypsin- oder Pepsinflüssigkeiten gelockert werden. Wenig gelbes Pigment geht aus den Federn bei längerer Einwirkung von alkalischen Flüssigkeiten regelmäßig in diese über; aber nur der aus den gelben Schmuckfedern von Paradisea papuana gewonnene 2 %ige Sodaauszug ließ ein Streifenspectrum (Taf. III, 14) erkennen, die Spectren der alkalischen Auszüge anderer gelber Paradiesvogelfedern erwiesen sich, bei möglichst dicker Schicht untersucht, als frei von Absorptionsstreifen. Der Farbstoff in den gelben Schmuckfedern von Paradisea papuana stimmt darin mit dem Zoofulvin, Coriosulfurin und Zoonerythrin überein, daß er durch concentrirte Schwefelsäure sowie durch starke Salpetersäure je nach dem Grade seiner Reinheit blaugrün bis azurblau wird.

Die Federfarbstoffe von Xanthomelus aureus. Ein mit dem Coriosulfurin sich nahezu als identisch erweisender gelber Farbstoff findet sich in reichlicher Menge auch in den gelben bis orangerothen Federn von Xanthomelus aureus, aus denen er

sich sehr leicht, wennschon nicht vollständig durch siedenden Alkohol extrahiren läßt. In den wenigen rein gelben Federn dieses Paradiesvogels findet sich dieses Pigment mit anderen unvermischt vor, in den orangefarbigen gesellt sich ihm ein rother Farbstoff hinzu, der nach dem spectroskopischen Verhalten der Farbstoffmischung sowie aus deren sonstigen Eigenschaften zu schließen, zweifellos Zoonerythrin ist. So zeigt das Spectrum der in Alkohol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelösten Xanthomelus-Farbstoffe in jedem besonderen Falle die charakteristischen Bänder des Coriosulfurins, während die Farbe der Flüssigkeit jedesmal ihren Gehalt an Zoonerythrin verräth. Das Coriosulfurin löst sich in Alkohol, Aether, fetten Oelen und Chloroform bei schwacher Concentration mit gelbgrüner, bei stärkerer stets mit rein gelber Farbe; die alkoholischen und chloroformigen Auszüge der orangefarbigen Xanthomelus-Federn sind jedoch orange gefärbt und mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, erhält man aus dem Verdampfungsrückstande dieser Lösungen tief rothe (bei schwacher Concentration rosafarbige) Flüssigkeiten mit einem Stich in's Purpurfarbige: also ganz gleich gefärbte Lösungen wie bei Behandlung reines Zoonerythrin enthaltender Federn. Aber alle unter Anwendung sehr verschiedenartiger Lösungsmittel (Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, fette Oele und Terpentinöl) ohne oder nach der Verseifung angestellten Versuche, das Zoonerythrin von dem gelben Farbstoffe zu trennen, blieben in diesem wie in allen ähnlichen Fällen völlig erfolglos; beide Farbstoffe verhalten sich diesen Lösungsmitteln gegenüber vollkommen gleich, nur mit dem einzigen Unterschiede, daß vom Zoonerythrin in einige dieser Flüssigkeiten (z. B. in Alkohol) bisweilen weniger übergeht als vom Coriosulfurin.

Mikroskopisch war ebenfalls nicht zu erkennen, daß in den orangefarbigen Federn ein Farbstoffgemisch vorhanden war. Unter dem Mikroskope machte die Farbe keinen weniger einheitlichen Ein-

druck als bei unbewaffnetem Auge, und der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, durch welches möglicherweise einer der beiden Farbstoffe in den Federn früher als der andere gebleicht werden könnte, waren diese (ebenso wie viele andere gelbe oder rothe Pigmente enthaltende) Federn ohne Zerstörung des Gewebes nicht zugängig zu machen. Das den Federn durch Lösungsmittel entzogene Farbstoffgemenge wurde wie ein Gemisch von Coriosulfurin und Zoonerythrin durch Wasserstoffsuperoxyd verhältnißmäßig rasch und gleichmäßig entfärbt.

Durch den Besitz eines ganz eigenartigen Pigmentes, des Zoorubins, werden einige Paradiesvogelarten für die vergleichende Physiologie nicht weniger wichtig als mehrere Species der Bananenfresser durch ihre turacin- und turacoverdinhaltigen Federn. Ich möchte aber fast behaupten, daß die Paradiseïden von diesem Gesichtspuncte aus noch beachtenswerther sind als die Musophagiden, weil sich bei einigen Species derselben zugleich Farbstoffe finden, welche mit den in anderen Vogelfamilien vorkommenden als identisch befunden wurden, was sich von den Musophagiden (wenigstens zur Zeit) nicht sagen läßt. Ich stelle deshalb die im vorigen besprochenen Resultate meiner Untersuchungen über die Farbstoffe der Paradiesvogelfedern hier tabellarisch nochmals zusammen, indem ich glaube, daß wenn erst mehr als heutzutage von den Stoffmetamorphosen bei verschiedenen zu diesem Zwecke geeigneten Vogelarten bekannt sein wird, sich bei Berücksichtigung des histologischen Baues der Federn und der Haut aus diesen Versuchsergebnissen werthvolle Aufschlüsse über die Entstehung der Federfarbstoffe gewinnen lassen werden.

Verbreitung der besser charakterisirten Federfarbstoffe unter den Paradiseïden.

Species	Pseudo-zoorubin	Zoorubin	Zoon-erythrin	Corio-sulfurin	Para-diseo-fulvin
Xanthomelus aureus			+	+	
Paradisea papuana s. minor ♂	+	+		+	+
P. rubra ♂	+	+			+
Cicinnurus regius ♂		+			
" " ♀		Spuren			
Diphyllodes magnifica ♂		Spuren			+
" " ♀					
Parotia sexpennis ♂					
" " ♀					
Seleucides alba ♂				+ (?) [1]	
" " ♀					

Optische Farben der Federn. Die grünschillernden Federn an der Kehle von Paradisea papuana und P. rubra, die grün metallisch glänzenden Bauchfedern von Diphyllodes magnifica erscheinen unter dem Mikroskope (bei durchfallendem Lichte untersucht) schwarz resp. braunschwarz gefärbt; weder ein grünes, noch ein dem schwarzen Pigmente aufgetragenes gelbes (wie z. B. in den grünen Papageien- und grünen Spechtfedern) liegt dieser Erscheinung zu Grunde. Diese Federn behielten auch ihren Metallglanz und ihren grünen, allerdings nur bei auffallendem Lichte vorhandenen Schiller bei, wenn sie mit Alkohol, Nelkenöl oder mit fetten Oelen durchtränkt wurden. Wie bei den grün schillernden Federspitzen von Seleucides alba und den ähnlich sich verhaltenden vom Pfau und von Trogon Massenae, in denen gleichfalls nur ein dunkelbrauner Farbstoff abgelagert ist, so liegt auch hier eine rein optische Erscheinung vor. Alle von mir unter-

[1]) Herr Hofrath *Meyer* theilte mir mit, daß die auch an dem mir gesandten Balge von Seleucides alba fast weißen Weichenfedern ursprünglich schön gelb angehaucht sind, daß dieses Gelb sich aber unglaublich schnell verliert, und daher der Vogel den Namen alba erhalten konnte. Es ist mir hiernach sehr wahrscheinlich, daß diese im Naturzustande gelben Federn ebenfalls Coriosulfurin enthalten; entscheiden ließ sich das aber nicht.

suchten grün schillernden Federäste zeigten einen Aufbau aus Plättchen, deren parallel zur Längsaxe der Aeste gerichtete Durchmesser dort, wo der Glanz am lebhaftesten war, sich am meisten verkürzte[1]).

Vertheilung der Farbstoffe in den Federn und Textur der Federstrahlen. Das Zoorubin erscheint in manchen Federn als wolkige Trübung, übrigens sind die Pigmente in den Paradiesvogelfedern diffus vertheilt. Die Structur der pigmentirten Federn zeigt für ihr optisches Verhalten wenig Bemerkenswerthes. Die Färbung ist an der oberen Kante der Strahlen durchgängig am intensivsten und nimmt gegen die untere Kante hin allmälig ab. An der oberen Kante der Strahlen repräsentirt sich in Form einer aus rectangulären, durch Querwände getrennter Lufträume gebildeten Porenreihe (gelbe Schmuck- und Rückenfedern von Paradisea papuana), als ein einheitlicher Luftcanal mit unregelmäßigen Anschwellungen (orangefarbige Federn von Xanthomelus aureus), als eine von der Rinde scharf abgegrenzte Zellenreihe, deren einzelne Zellen einen Kern sehr deutlich erkennen lassen (glasartige gelbe Nackenfedern von Diphyllodes magnifica [Taf. II, Fig. 4a]) oder endlich als stark braunroth pigmentirter Rand (zoorubinhaltige Schmuckfedern von Paradisea rubra) die Marksubstanz. An den Rindenlamellen der Strahlen ist ohne zersetzende Reagentien außer einer feinen Längsstreifung — sehr deutlich ist dieselbe an den Federn von Xanthomelus aureus, an den gelben Schmuckfedern und ihren zoorubinhaltigen rothen Flecken bei Paradisea papuana — von einer (eventuell zelligen) Structur mikroskopisch nichts wahrzunehmen.

[1]) Vgl. die Abbildungen bei *V. Fatio.* Des diverses modifications dans les formes et la coloration des plumes. Genêve et Bâle. 1866. Pl. II, Fig. 9—11. Pl. III, Fig. 1 et 2.

Das Zustandekommen der Blaufärbung an den nackten Kopfstellen des Casuars und den Federn von Irena puella.

Wie ich an einem anderen Orte kurz bemerkte, hegte ich die Vermuthung, dem oft sehr intensiven Blau, welches sich an nackten Kopfstellen verschiedener Vögel, an den Backen und dem Gefäße des Mandrill bemerkbar macht, möge ein eigenartiges Pigment zu Grunde liegen.

Durch die Güte des Herrn Professor Dr. *E. Selenka* erhielt ich kürzlich die stellenweise stark blau erscheinende Kopfhaut von Casuarius galeatus, welche ausnehmend günstig für die Entscheidung dieser Frage zu sein versprach.

Die Blaufärbung ist am Kopfe des Casuars ziemlich ausschliesslich auf die mit den bekannten Federborsten (vibrissae) sparsam besetzten Hauttheile beschränkt; die Haut mit stärkerer Federentwicklung erscheint schwarz, gelb, grün (hervorgebracht durch ein Gemisch von gelbem und schwarzem Pigment) oder orange gefärbt. Einige der blauen Hautstücke, an denen das Stratum corneum sich durch eine ausnehmend feine Structur auszeichnet, legte ich in Alkohol, und aus den übrigen versuchte ich theils durch Pepsin bei saurer, theils durch Trypsin bei alkalischer oder neutraler Reaction der Verdauungsflüssigkeit den Farbstoff durch Verdauen der Gewebe zu isoliren. Nach mehrstündiger Einwirkung der Enzyme waren die oberflächlicher gelegenen Schichten des Rete Malpighi gelöst, und in Folge dessen trennte sich die Hornschicht als zusammenhängende Lage von den übrigen Hauttheilen ab. Damit war gleichzeitig aber auch der blaue Farbenton völlig erloschen; die von dem Epithel entblöste Haut erschien tief schwarz. Das Blau war also auch hier eine sog. optische Farbe, eine Erscheinung, welche überall da zu Stande kommt, wo das Licht ein trübes Medium durchdringt und von einer schwarzen Unterlage aus alsdann reflectirt wird. Zweifellos

werden ganz die nämlichen Verhältnisse auch bei den anderen Vögeln mit blauen Hautpartien und bei mehreren Affenarten existiren, und veritable blaue Farbstoffe, welche überhaupt im Thierreiche zu den Seltenheiten zu gehören scheinen[1]), werden in Hautgebilden bei Säugethieren und Vögeln kaum aufgefunden werden.

Bei Irena puella *Horsf.* (Coracias puella *Lath.*), einer meist zu den Laniiden gestellten, auf Malakka, Sumatra etc. einheimischen Vogelspecies finden sich außer tief braunschwarzen Federn noch solche vor, welche an den frei zu Tage tretenden Stellen, bei auffallendem Lichte gesehen, hell kobaltblau gefärbt sind, während sie bei durchfallendem Lichte wie die anderen Federn des Vogels mehr oder weniger dunkelbraun erscheinen. Diese Federn erinnern durch ihren lackartigen Glanz auffallend an die zinnoberrothen Blättchen der Armschwingen bei Bombicilla garrula. Es sind die Kopf-, Rücken-, Bürzel-, einige Deck-

[1]) Von blauen Farbstoffen unzweifelhaft thierischer Herkunft (wobei auch die blauen Pigmente der Vibrionen und ähnlicher Organismen ausgeschlossen bleiben) sind bislang nur folgende wenige und auch diese meist nur mangelhaft untersucht worden: Die blauen Farbstoffe aus Velella limbosa (*A. u. G. de Negri*, Sulla materia colorante della V. l. Gazz. chim. ital. Vol. VII. 1877. Fasc. IV. p. 219), Cyanea, Aurelia (*M'Kendrick*, Colouring matter of Medusae. Journal of Anat. and Physiol. Vol. XV. 1881. p. 261—264), Heliopora coerulea und aus einer Rynchodemusspecies von Neu-Süd-Wales (*H. N. Moseley*, On the colouring matters of various animals etc. Quart. Journ. of micr. Science. Vol. XVII. N. S. 1877. p. 1—23); ferner ein blaugrünes Hautpigment bei Odax radiatus, frenatus und Richardsonii (*G. Francis*, Spectrum of Fish-pigment. Nature. Vol. XIII. 30. Dec. 1875. p. 167) und ein reinerer blauer Farbstoffkörper in den Eierschalen verschiedener Vögel (*H. C. Sorby*, Nature. Vol. XII. 13. May 1875. p. 38 u. *C. Liebermann*, Ueber die Färbungen der Vogeleierschalen. Ber. d. d. chem. Gesellsch. Jahrg. XI. 1878. S. 606—610). Schließlich wäre noch des Hämocyanins (cf. diese Studien. I. Reihe. III. Abth. 1880. S. 66—78) sowie des blauen krystallisirten Pigmentes zu gedenken, welches seit lange bei Krebsen (z. B. bei Astacus und Homarus) bekannt ist, aber noch nicht in Lösung erhalten wurde.

federn und der Lenkfittig, welche sich bei Irena durch ihre eigenthümliche, gesättigt blaue Farbe auszeichnen. Die Federn erscheinen aber nur auf ihrer vom Körper abgewandten Fläche (die äußere Federfläche *Heusinger*'s) blau, die Farbe ihrer dem Körper zugekehrten Seite ist wie die der übrigen Federn des Vogels eine mehr oder weniger tief braunschwarze.

Aeußerlich zeigen die blauen Federn nichts besonderes; der Federschaft trägt eine wohl entwickelte Fahne, welche aus den schief am Schafte angehefteten, zweizeilig geordneten und dünnen Platten vergleichbaren Aesten besteht. An den (der Spule näher liegenden) rein rothbraunen Stellen der theilweise blauen Federn laufen, wie bei einer gewöhnlichen Feder, von den Kanten der Aeste Strahlen aus, welche in diesem Falle ausnehmend zart entwickelt und lang sind; an den blauen Federtheilen sind dagegen die Strahlen nur in sehr spärlicher Anzahl vorhanden und gegen die Spitzen der Aeste zu, wo das intensivste Blau zum Vorschein kommt, fehlen sie ganz. Dieser Besonderheit im histologischen Baue gesellt sich noch eine andere hinzu, welche für uns gerade deshalb wichtig ist, weil sie lehrt, wie das eigenartige Blau in diesem Falle zu Stande kommt.

Nicht nur in den Federschäften ist, wie *Stieda*[1]) glaubt, Rindensubstanz und Marksubstanz mikroskopisch scharf zu unterscheiden, sondern bei vielen Federn besteht dieselbe Sonderung der Gewebe auch in den Federästen. So ist es z. B. bei den theilweise blauen Federn von Irena puella. Hier enthalten die unteren Theile der Aeste eine einzige Reihe großer, auf der Flächenansicht mehr oder weniger regelmäßig quadratisch erscheinender Markzellen, welche der Spitze zu kleiner, dafür aber mehrreihig werden; diesem texturellen Wechsel entsprechend vertauschen die Aeste ihre bräunliche Färbung allmälig mit der

[1]) *Stieda*, *L.*, Ueber den Bau der rothen Blättchen an den Schwingen des Seidenschwanzes. Arch. f. mikr. Anat. Bd. VIII. 1872. S. 639—642.

blauen. An den blauen Theilen der Aeste vervielfältigen sich die Markreihen so sehr, dass auf Querschnitten dieser Stellen 8, 10, 15 und mehr Markzellen neben einander liegend gefunden werden. Es scheint hier der ganze Ast lediglich aus polyedrischen Markzellen, die sich (von der Fläche betrachtet) wie ein Gefüge aus gelbbraunen Hornmaschen ausnehmen, aufgebaut zu sein; bald lassen diese eine rosettenförmige Gruppirung erkennen (Taf. II, Fig. 2), bald sind sie mehr in regelmäßigen Reihen angeordnet (Taf. II, Fig. 3). Die Markzellen erweisen sich als durchgehends lufthaltig, und das Ganze macht so den Eindruck eines mit Luft gefüllten Pflanzenparenchyms. Durch Alkohol, Nelkenöl u. s. w. läßt sich die in den Zellen eingeschlossene Luft verdrängen, und wohl nur wegen ihres reichlichen Luftgehaltes imbibiren sich die blauen Federtheile mit diesen Flüssigkeiten bedeutend langsamer als diejenigen, welche auch bei auffallendem Lichte braun sind.

Die Markzellen, in denen übrigens unter keinen Verhältnissen Kerne gesehen werden konnten, erscheinen auf der Flächenansicht an den beiden Kanten der Federäste auffallend größer als die medianwärts gelegenen. Der Unterschied zwischen den Zellen der ersten und der zweiten Reihen (von den beiderseitigen Kanten aus gerechnet) ist in diesem Falle durchgängig bedeutender als derjenige, welcher zwischen letzteren und irgendeiner mehr medianwärts gelegenen Zellenreihe besteht (vgl. Taf. II. Fig. 3, a); wie schon aus den Zeichnungen ersichtlich sein dürfte, kommen scharfe Größenunterschiede zwischen den verschiedenen Zellenreihen hier aber nicht vor, und den Querschnittsbildern nach zu urtheilen, ist die Ursache davon, daß die seitlichen Porenräume auf Flächenbildern weiter als die übrigen erscheinen, einfach die, daß die Markzellen an den Kanten, wo die Gewebsschicht dünner ist als in der Mitte, mehr flächenartig ausgebreitet sind als die (auf Querschnitten) cubischen medianwärts gelegeneren Zellen.

An Flächenbildern der blauen Federäste erkennt man bei

starker Vergrößerung (*Hartnack* VII), dass die einzelnen Markzellen durch einen deutlich doppelten Contour von einander geschieden sind (Taf. 2, Fig. 2, a). Wie das Querschnittsbild des blauen Federastes (Taf. II, Fig. 1, a) zeigt, beruht diese Erscheinung darauf, daß zwischen je zwei Markzellen eine Kittsubstanzschicht liegt, welche vielleicht als ein veränderter Theil der Rindensubstanz aufgefaßt werden könnte. An der Unterseite dieser Federäste liegt das braune Pigment (Taf. II, Fig. 1, c). Dieses bildet eine völlig undurchsichtige Lage, und es gelang mir nicht nachzuweisen, in was für zellige Elemente dasselbe eingeschlossen ist: vermuthlich ist es die auf ein Minimum reducirte Rindensubstanz, welche den dunkeln Farbstoff beherbergt und so sich unseren Augen (ohne daß an den Federn tiefgreifende Zersetzungen, welche mir zwar auch keine befriedigende Aufschlüsse lieferten, vorgenommen werden) völlig entzieht.

Die Federn von Irena puella behalten ihre blaue Farbe (wennschon in abgeschwächtem Grade) auch dann bei, wenn die Luft durch Imbibition der Federn mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Nelken- oder Terpentinöl entfernt ist; ein blauer Farbstoffkörper ließ sich aus denselben aber auf keine Weise extrahiren, mit der Zerstörung der eigenartigen Textur der Federäste erlosch dagegen regelmäßig die blaue Farbe. Es kann somit darüber kein Zweifel mehr bestehen, daß es sich hier um genau dasselbe Phänomen handelt als bei den blauen Hauttheilen des Casuars und anderer Vögel, daß dieses Blau auf keinen eigenartigen Farbstoff zu beziehen ist, sondern daß wir es ausschließlich mit der Farbe trüber Medien auf einem dunkeln Grunde zu thun haben, welche Erscheinung die Federn der Irena wohl am eclatantesten exemplificiren. So entsteht an den Federn der Irena nicht nur der blaue Farbenton, sondern sicherlich zugleich auch der lackartige Glanz, welcher schon von vornherein erwarten ließ, daß hier eine sog. optische Farbe vorlag.

Im Systeme ist Irena von mehreren Ornithologen dem Seidenschwanze sehr nahe gestellt, und es läßt sich nicht verkennen, daß die structurelle Uebereinstimmung zwischen den zinnoberrothen Blättchen bei Bombicilla und den hell kobaltblauen Federstellen bei Irena diese Eintheilung begründen hilft; nur dürfte man dann nicht *Stieda*'s Auffassung billigen, dergemäß „das scharlachrothe Blättchen an den Schwingen des Seidenschwanzes das abgeflachte Ende des Federschaftes ist", sondern müßte vielmehr mit *Heusinger* annehmen, daß bei Bombicilla die Hornsubstanz des sog. Dornfortsatzes und der Strahlen mit einander verschmelzen, um diese hornartigen durchscheinenden Schüppchen zu bilden. *Heusinger*'s Ansicht scheint mir die allein richtige zu sein, jedenfalls ist dieselbe nicht durch *Stieda*'s Untersuchungen widerlegt; denn, wie ich bereits bemerkte, bestehen bei vielen Federn die Federäste und bei Paradiesvogelfedern selbst noch die Strahlen genau so wie der Schaft aus einer Mark- und einer Rindensubstanz, und das Vorhandensein beider Gewebselemente kann deshalb nicht, wie *Stieda* will, als ein charakteristisches Merkmal des Federschaftes gelten.

Ueber das Picofulvin, das gelbe Pigment in den grünen Federn von Picus (Gecinus) viridis.

Auf Taf. III habe ich eine größere Anzahl der Spectren gelber Farbstofflösungen dargestellt, welche theils aus Vogelfedern, theils aus der Haut und anderen Körpertheilen sehr verschiedenartiger Wirbelthiere von mir gewonnen wurden. Die Spectren wurden sämmtlich bei gutem Sonnenlichte in der von *Kühne*[1]) ausführlicher beschriebenen Weise mit Hilfe eines Heliostaten und eines *Hermann*'schen Hämoskopes untersucht und entworfen.

Wenn die Farbstofflösungen nur schwach gefärbt sind, und

[1]) *Kühne, W.*, Ueber lichtbeständige Farben der Netzhaut. Unters. a. d. physiol. Inst. der Univ. Heidelberg. Bd. I. 1878. S. 358 u. 359.

überdies nur geringe Quantitäten davon zur Verfügung stehen, ist es oft sehr schwierig, die Grenzen der Bänder genau zu bestimmen und ihre verschiedenen Intensitätsabstufungen naturgetreu wiederzugeben. Ich habe deshalb auch vorgezogen, die Streifen möglichst steil abfallen zu lassen, wie sie sich bei günstigster Beleuchtung zu erkennen geben, und habe, um jedem Beobachtungsfalle seine ganze Ursprünglichkeit zu bewahren, auch nicht die immerhin verhältnißmäßig sehr geringen Abweichungen corrigirt, welche sich an einzelnen Spectren auf der Tafel nur mit Unrecht bemerkbar machen. Ich habe deshalb aber zur richtigen Beurtheilung der Spectralbilder zu bemerken, daß, wie durch einen genauen spectroskopischen Vergleich aller auf der Tafel als coriosulfurinhaltig aufgeführten Flüssigkeiten sicher festzustellen war, sämmtliche mit Alkohol bereiteten Lösungen unter sich, sämmtliche mit Chloroform angefertigten Lösungen unter sich und schließlich auch alle Schwefelkohlenstofflösungen mit einander verglichen spectroskopisch genau übereinstimmten, und daß die höchst unbedeutenden Schwankungen, welche Ablesungen an verschiedenen Tagen und bei wechselnder Beleuchtung bei Absorptionsbändern, welche, wie diese so sehr dem Violett des Spectrums genähert liegen, stets ergeben werden, nur auf einer mangelhaften Bestimmung beruhen. Anderseits fand ich aber auch bei diesen Untersuchungen meine früher aufgestellte Vermuthung vollkommen bestätigt, daß die Spectralbänder der Zoofulvinlösungen, von denen auf der Tafel zwar nur die aus den Federn von Fringilla canaria dargestellten berücksichtigt wurden[1]), anders als die der Coriosulfurinlösungen gelagert sind, daß hier also thatsächlich zwei verschiedene Farbstoffe vorliegen, welche weiterhin noch durch ihre verschiedene

[1]) Ueber die Verbreitung des Zoofulvins handelt meine erste Mittheilung über die Federfarbstoffe. Vgl.-physiol. Studien. I. Reihe. V. Abth. 1881. S. 95—97.

Lichtempfindlichkeit und durch das, nur in Coriosulfurinlösungen gesehene Absorptionsband bei *G* unterscheidbar sind[1]). Den continuirlichen Absorptionen am violetten Ende des Spectrums lege ich keinen für unsere Zwecke irgend welchen Werth bei; denn diese sind zu sehr von der Beleuchtung abhängig und bieten außerdem nichts Charakteristisches. Aus demselben Grunde sind auch die rothen Enden der Spectren fortgelassen.

Nur bei einer einzigen von den vielen Vogelspecies, deren gelben Federfarbstoff ich untersuchen konnte, bei Picus viridis, fand ich ein gelbes Pigment, welches vom Zoofulvin wie vom Coriosulfurin durch die Lage der Absorptionsbänder auffallend abwich. Beim Grünspecht existirt wie bei allen übrigen hierauf untersuchten Vogelarten (mit alleiniger Ausnahme mehrerer Musophagiden) kein grüner Farbstoffkörper, auf welchen die Grünfärbung des Gefieders zu beziehen wäre, sondern, wie die mikroskopische Prüfung der Federn bei durchfallendem Lichte ergibt, wird hier wie bei den grün erscheinenden Federn vieler anderer Vögel das Grün durch ein gelbes und dunkles (in diesem Falle durch ein graues) Pigment hervorgebracht.

Der gelbe Farbstoff läßt sich den zerschnittenen grünen Bärten der Spechtfedern durch siedenden Alkohol leicht und ziemlich vollständig entziehen. Die alkoholische Lösung des Pigmentes gleicht durch ihre gelbgrüne Farbe der des Zoofulvins und unterscheidet sich durch den Stich in's Grüne sehr auffällig von einer Lipochrin-, weniger von einer verdünnten Coriosulfurinlösung. In Aether, Chloroform, Benzol, fetten Oelen und in Schwefelkohlenstoff ist der gelbe Spechtfederfarbstoff gleichfalls

[1]) Cf. *Kühne*, l. c., S. 365—368. Dieser Streifen bei *G* ist auf dem zu meinem zweiten Aufsatze über die Federfarbstoffe gehörenden Holzschnitte (Vgl.-physiol. Studien. II. Reihe. I. Abth. 1882. S. 158) in Folge eines Versehens um etwa 5 Theilstriche der Scala zu sehr dem rothen Ende des Spectrums genähert, worauf ich hiermit berichtigend hingewiesen haben möchte.

leicht löslich; die Schwefelkohlenstofflösung ist orangefarbig, die Chloroformlösung (verglichen mit der alkoholischen oder ätherischen) reiner gelb gefärbt.

Sehr interessant ist das **Picofulvin,** wie dieser gelbe Farbstoff fernerhin genannt werden mag, durch die Spectren seiner Lösungen (Taf. III, Spectr. 4—7). Wird das Picofulvin in Chloroform, fetten Oelen oder in Schwefelkohlenstoff gelöst, so tritt gegenüber der alkoholischen oder ätherischen Lösung eine ähnliche Verschiebung der Absorptionsbänder ein als beim Zoofulvin, Coriosulfurin und Lipochrin; aber in allen Fällen liegen die Spectralbänder des Picofulvin um ein Bedeutendes dem violetten Ende des Spectrums näher als in den Spectren der entsprechenden Lösungen von Zoofulvin, Coriosulfurin oder Lipochrin. Die Darstellungen auf Taf. III lassen diese Verhältnisse sofort erkennen. Daß es sich hier um Verunreinigungen handelt, welche die Lage der Bänder modificiren könnten, wird dadurch sehr unwahrscheinlich, daß sowohl die aus den Federn sehr verschiedenartiger Vögel direct erhaltenen Farbstoffe gegen alle Erwartungen in ihrem spectroskopischen Verhalten von den gereinigten Pigmenten nicht abweichen, als daß auch das charakteristische Picofulvinspectrum nicht an dem Federfarbstoffe von nur einem einzigen Grünspechte, sondern bei Wiederholung der Versuche an der aus den Federn eines anderen Exemplares bereiteten Farbstofflösung in genau derselben Weise zur Beobachtung kam. Ich brauche wohl kaum zu bemerken, daß alle diese spectroskopischen Beobachtungen am Picofulvin durch Vergleich mit entsprechenden Zoofulvin-, Coriosulfurin- und Lipochrinlösungen sicher gestellt und so die Eigenartigkeit jenes Farbstoffes über alle Zweifel erhoben wurde.

Das Picofulvin ist von allen bislang bekannt gewordenen gelben Hautpigmenten dasjenige, dessen beide Absorptionsstreifen bei Anwendung gleicher Lösungsmittel am meisten dem violetten Ende des Spectrums genähert sind; selbst in der alkoholischen

Picofulvinlösung liegt der eine der beiden Streifen noch hinter *G*. Ein Pflanzenfarbstoff, das Saffrangelb (cf. Taf. III, Spectr. 58—60), hilft den großen Abstand, welcher in der Lage der Spectralbänder zwischen dem Picofulvin einerseits und dem Zoofulvin, Coriosulfurin oder dem Lipochrin anderseits besteht, vermitteln. Was aber die vom Verhalten anderer gelben Farbstoffe so abweichende Lage der Absorptionsstreifen betrifft, so wird das Picofulvin vom Curcumafarbstoffe noch bei weitem überboten, dessen Bänder überhaupt nur gut in der Schwefelkohlenstofflösung (Taf. III, Spectr. 57) zu sehen und alsdann erst an die Stellen des Spectrums gerückt sind, welche von den beiden Bändern der alkoholischen Picofulvinlösung eingenommen werden. Vergleichsweise prüfte ich von anderen gelben resp. orangefarbigen Pflanzenfarbstoffen spectroskopisch den gelben Farbstoff der Radix Colombo, welcher sich in Schwefelkohlenstoff als unlöslich und in Alkohol, Aether oder Chloroform gelöst als frei von Absorptionsbändern auswies, sowie das gelbe und rothe Pigment aus den Flores Carthami tinctorii, welches weder in Alkohol, Aether oder Chloroform, noch in Schwefelkohlenstoff gelöst ein Absorptionsspectrum zeigte.

Ueber die Lichtempfindlichkeit des Picofulvins ließ sich nur das Eine sicher ermitteln, daß dieselbe (des Trockenpräparates und der alkoholischen Lösung) bedeutender ist als beim Zoofulvin. Vergleichende Versuche waren mit Coriosulfurin und Lipochrin der abweichenden Färbung ihrer Lösungen wegen in correcter Weise nicht auszuführen, doch scheint es mir nach einigen Beobachtungen, daß eine alkoholische Picofulvinlösung auch lichtempfindlicher ist als eine Lipochrinlösung in Alkohol von annähernd gleicher Farbensättigung. Mit concentrirter Schwefelsäure färbte sich das Picofulvin violett.

Ueber die Verbreitung des Picofulvins, in Besonderheit über sein eventuelles Vorkommen bei anderen Spechtarten (z. B. bei Colaptes auratus) vermag ich, weil kein Material zu erhalten

war, gegenwärtig nichts auszusagen. Auch muß die Frage noch unentschieden gelassen werden, ob bei Gecinus viridis das Picofulvin nur in den Federn oder auch in anderen Organen (in den Muskeln, Drüsen und in den Fettablagerungen an innerlich gelegenen Körpertheilen) vorkommt, ob das Picofulvin nicht ein typischer allgemeiner Fettfarbstoff der Piciden ist. Jedenfalls versprechen die Federfarbstoffe der Spechte für eine vergleichende Behandlung der Hautpigmente nicht weniger wichtig als die der Paradiseïden zu werden; denn die Federn der rothen Scheitelflecke verschiedener Spechtarten — ich untersuchte Picus martius, viridis und major — verdanken auch hier ihre Färbung ausschließlich einem unter den Vögeln weit verbreiteten Pigmente, dem oft genannten Zoonerythrin[1]).

Ueber die Färbungen der Vogelhaut.

Mit dem Zoonerythrin haben gelbe Feder- und Hautfarbstoffe verschiedenster Herkunft einige Reactionen gemeinsam, welche chemische Uebereinstimmung um so mehr von Wichtigkeit ist, als die Spectren der rothen Pigmente von denen der gelben durchaus verschieden sind. Die Lösungen des Zoonerythrins wie des Araroths in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen oder fetten Oelen sind bekanntlich frei von Absorptionsstreifen, mit wenigen Ausnahmen (Paradiseofulvin, Psittacofulvin und der gelbe Fettfarbstoff der Schlangen) zeigen dagegen alle gelben, in den genannten Flüssigkeiten ge-

[1]) Von Herrn Hofrath *Meyer* erhielt ich als Repräsentanten einer bis dahin ununtersucht gebliebenen Familie (Pittiden) Pitta Macbloti aus Neu-Guinea. Auch bei dieser Glanzdrossel beruht das intensive Roth der Federn am Bauche auf einem Gehalte der Federn an Zoonerythrin. Aus den braunen Halsfedern dieses Vogels erhält man beim Erwärmen mit 2%iger Sodalösung einen braunen Farbstoff in Lösung, der die Zoorubinreactionen aber nicht gibt.

lösten Hautpigmente (Picofulvin, Coriosulfurin, Zoofulvin, Lipochrin, Lacertofulvin) zwei resp. drei deutliche Bänder. Die chemische Uebereinstimmung jener rothen mit vielen gelben Pigmenten documentirt sich in ihrem Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd, durch welches sie im isolirten festen Zustande oder in Lösung verhältnißmäßig rasch gebleicht werden und gegen concentrirte Schwefelsäure wie auch gegen möglichst starke Salpetersäure; mit den beiden Säuren färben sich dieselben blau, und meine früheren, die Salpetersäureaction betreffenden abweichenden Angaben beruhen meist nur darauf, daß ich mich einer zu verdünnten Säure zu den Versuchen bediente. Diese Grün- resp. Blaufärbung nehmen mit den Säuren nicht nur gelbe Farbstoffe von Wirbelthieren an, sondern gleichfalls einige von Wirbellosen (z. B. das gelbe Pigment in der Leber von Helix pomatia), ja selbst gelbe Pflanzenfarbstoffe; alle diese Pigmente dürften weiterhin noch durch ihre Absorptionsspectren eine chemische Verwandtschaft mit jenen gelben Farbstoffen der Vertebraten bekunden. Wennschon ich nach den Ergebnissen meiner Versuche, bei denen ein und derselbe Farbstoff von gleicher Herkunft sich mit concentrirter Schwefelsäure das eine Mal grün, ein anderes Mal hingegen tief blau färbte, annehmen muß, daß das Schwanken der Färbung zwischen grün und blau nach Schwefelsäure- oder Salpetersäurezusatz lediglich darauf beruht, daß die Substanzen bald mehr bald weniger rein sind, daß, wenn die Farbstoffe möglichst frei von Verunreinigungen sind, stets ein schönes gesättigtes Blau erzielt werden kann, so ist es mir anderseits aber noch zweifelhaft, wie an den Farbstoffen die wechselnden Erfolge (Grün- oder Braunfärbung) nach Einwirkung von Jod-Jodkaliumlösung (ohne oder nach vorausgegangener Behandlung mit Essigsäure) beurtheilt werden müssen.

Jedenfalls weist das übereinstimmende Verhalten des Zoonerythrins, des Araroths, des Zoofulvins, Coriosulfurins und Pico-

fulvins gegen Schwefelsäure und Salpetersäure auf eine allen diesen Federfarbstoffen gemeinsame Muttersubstanz hin, für welche ich das Coriosulfurin, den allgemeinen Fettfarbstoff der Vögel, ansehen zu müssen glaube, und auf welchen ich die braunen Federpigmente (Fuscin) hypothetisch ebenfalls zurückführen möchte: eine Auffassung, welche gegenwärtig zwar nicht die Chemie, sondern nur die eigenthümliche Vertheilung der Pigmente in den Federn, ihr vergesellschaftetes Vorkommen sowie die an vielen Federn hervortretende partienweise scharfe Abgrenzung der dunklen Pigmente von den gelben und rothen begründen hilft.

Es regen aber die gleichen chemischen Reactionen dieser Farbstoffe auch fernerhin die Frage an, ob von den als verschieden beschriebenen, speciell den gelben Pigmenten einige nicht mit einander identisch sind. Nachdem ich jetzt über die Eigenschaften des Coriosulfurins und des Zoofulvins eingehendere Erfahrungen sammeln konnte, ist es mir allerdings mehr als wahrscheinlich, daß sowohl was die Lichtempfindlichkeit und das spectroskopische Verhalten als die Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten und die Farben dieser Lösungen betrifft, das Coriosulfurin mit dem Ontochrin *Kühne*'s[1]), dem gelben Dotterfarbstoffe aus den Hühnereiern, identisch ist, und vielleicht wird auch das Zoofulvin und das Chlorophan *Kühne*'s ein und derselbe Farbstoff sein; dagegen ist aber das Zoonerythrin von dem Rhodophan, wie die Spectren beider Körper beweisen, durchaus verschieden.

Mit demselben Rechte, wie aus der Verbreitung und Vertheilung der einzelnen Federfarbstoffe auf eine chemische Verwandtschaft derselben geschlossen werden kann, so führt uns ein Vergleich der Haut- mit den Federfarbstoffen zu dem Schlusse, daß die Bedingungen für eine Pigmentablagerung und Farbenveränderung in der Haut genau in der nämlichen Weise gegeben sein

[1]) *Kühne, W.*, l. c., S. 367.

können wie in den Federn. Es ist sehr auffallend, daß besonders unbefiederte Körpertheile (Füße, Schnäbel, nackte Kopfstellen, Hautlappen etc.) gefärbt sind, dass die Federn meist eine andere Färbung haben als die unterliegende Epidermis, daß vorwiegend die rothen und schwarzen Farbstoffe der Federn sich gleichzeitig auch in der Haut nur ganz ausnahmsweise (z. B. bei Erythrospiza githaginea[1]) und bei jungen schwarzen Hähnen[2])) finden.

Als Hautpigmente treten unter den Vögeln nicht selten das Coriosulfurin und das Zoonerythrin auf; alle die mannigfachen orangefarbigen Abstufungen vom gesättigsten Roth bis zum reinsten Gelb, welche man an den Schnäbeln, an nackten Hals- und Kopftheilen[3]), an den Füßen bei verschiedenen Raub-, Hühner-, Sumpf-, Lauf- und Schwimmvögeln sieht, verdanken ihre Farbe dem Coriosulfurin, dem Zoonerythrin oder einem Gemische beider Pigmente. Wie in den Federn, so setzen sich bei einigen Vögeln diese beiden Farbstoffe auch in der Haut scharf von einander ab; theils in der Weise, daß eine Hautstelle schon dem bloßen Auge rein gelb, eine benachbarte dagegen intensiv roth erscheint, theils in der Art, daß die oberflächlicher gelegenen Hautschichten ausschließlich Zoonerythrin oder viel Zoonerythrin neben wenig Coriosulfurin führen, die tieferen Lagen hingegen nur coriosulfurinhaltig sind (z. B. bei Casuarius galeatus).

In den Federn treten das Zoonerythrin und das Coriosulfurin

---

[1]) *Brehm, A. E.,* Thierleben. Abth. II. Die Vögel. Bd. II. Leipzig. 1879. S. 339.

[2]) *Brucklacher, G.,* Die schwarze Farbe der Vögel. Zoolog. Garten. Jahrg. VIII. 1867. S. 274 u. 275.

[3]) Auch die rothe Farbe der Hahnenkämme rührt nicht, wie *Leydig* irrthümlicher Weise oft recapitulirte (Lehrb. d. Histologie. 1857. S. 82), ausschließlich von der Anfüllung derselben mit Blut her, denn die Haut des Kammes enthält — wovon man sich bei diesem und bei ähnlichen Hautanhängen anderer Vogelarten durch Alkoholextraction leicht überzeugen kann — eine Mischung von Zoonerythrin und Coriosulfurin.

resp. das Zoofulvin weit häufiger separirt auf als in der Haut; Federn, welche (wie z. B. die orangefarbigen von Xanthomelus aureus) eines der beiden gelben Pigmente neben Zoonerythrin ohne irgendwelche Sonderung enthalten, gehören sogar zu den Seltenheiten. Ganz anders verhält es sich mit der Haut als solcher; hier sind bislang nur verhältnißmäßig wenige Fälle (Rosen der Waldhähne) bekannt geworden, wo reines Zoonerythrin, nur verhältnißmäßig wenige (Tarsalhäute der Raubvögel), wo reines Coriosulfurin die Hautfarbe hervorbringt; meist wird aus den auf S. 10 angegebenen Gründen auf ein Vorkommen beider Farbstoffe in der Haut geschlossen werden müssen. Jeder an Hühner- und Schwimmvögelarten nur einigermaßen reichhaltige zoologische Garten könnte ein zu Untersuchungen in dieser Richtung schätzenswerthes Material liefern. Aber bei der großen Einfachheit der Verhältnisse, auf welche man bei ausgedehnteren Versuchen hier zweifellos immer wieder stoßen wird, schien es mir ziemlich fruchtlos, die Ergebnisse meiner Untersuchungen an den Tarsalhäuten von Raubvögeln, Hühnern und Tauben, an den Schnäbeln von Gänsen, den nackten Kopftheilen des Casuars u. s. w. durch Versuche an anderen Vögeln zu vervollständigen; denn die Ursache der verschiedenen Farbennuancen von gelb und roth tritt aus den angeführten Untersuchungen bereits hinlänglich klar hervor.

Wie einerseits die Farbe der Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform, fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, die Farbe des alkoholischen oder ätherischen Verdampfungsrückstandes — der, wenn er aus reinem Coriosulfurin besteht, stets gelb gefärbt, wenn er hingegen außer Coriosulfurin noch Zoonerythrin oder letzteres ausschließlich enthält orangefarbig bis roth ist —, andererseits das spectroskopische Verhalten dieser Lösungen beweist, enthalten die Hühnerfüße und die gelben Gänseschnäbel reines Coriosulfurin (Vgl. Taf. III. Spectren 15—19), und in der Haut

von Casuarius galeatus, in den rothen Läufen der Tauben[1]) findet sich das Coriosulfurin mit dem Zoonerythrin vergesellschaftet (Vgl. Taf. III Spectren 20—22). Aus allen Vogelhäuten waren diese Farbstoffe durch Alkohol nur theilweise, leicht und vollständig dagegen durch nachherige Behandlung mit Aether oder Chloroform zu extrahiren. Die Hilfe, welche das Mikroskop zur Unterscheidung der beiden Pigmente in den Geweben bietet, ist bei den Taubenfüßen gleich Null, bei der Haut von Casuarius galeatus insofern etwas größer als in den obersten Schichten rein gelbe und orangefarbige Fetttropfen von kleineren tief roth gefärbten deutlich zu unterscheiden sind.

Die Federfarbstoffe der Psittaciden.

Von Herrn Hofrath *Meyer* in Dresden empfing ich für weitere Untersuchungen der Federfarbstoffe noch folgende Papageienspecies: Platycercus dorsalis von Neu-Guinea, Eos rubra von den Molucken, Lorius garrulus von Halmahera, Charmosyne papuensis von Neu-Guinea, Tanygnathus Mülleri aus Celebes, Cacatua triton *Tem.* von Neu-Guinea, C. alba *Müll.* von Halmahera, C. molluccensis *Gm.* von Ceram, C. citrino-cristata *Fraser* von Sumba und C. sulphurea *Gm.* aus Celebes.

Die allgemeineren Ergebnisse, welche ich an den Federn dieser Arten erhielt, weichen von den am Eclectus-Paare gewonnenen nicht ab. Die grünen Federn von Tanygnathus, Charmosyne, Platycercus und Lorius enthalten auf dunkler Unterlage ein gelbes Pigment (Psittacofulvin), die gelben von

[1]) Analysirt wurden die Farbstoffe aus den Taubenfüßen von *Göbel* (citirt nach *Gmelin-Kraut*, Handbuch d. Chemie. 4. Aufl. IV. Bd. 3. Abth. Heidelberg. 1870. S. 2356). Er fand dieselben ähnlich zusammengesetzt wie das Krebsroth, welches 68.18% C, 9.24% H und 22.58% O enthalten soll. Der gelbe und rothe Farbstoff der Gänse- und Taubenfüße sind gleich dem rothen der Krebse stickstofffrei.

Charmosyne, Cacatua triton, alba, moluccensis und sulfurea ganz ausschließlich einen gelben Farbstoff (Psittacofulvin); die Färbung des rothen Gefieders bei Eos, der rothen Brust- und Bauchfedern von Platycercus, der tief dunkelrothen Federn von Charmosyne und der ziegelrothen von Lorius wird höchst wahrscheinlich nur durch ein rothes Pigment (Araroth) hervorgebracht, und in den orangefarbigen Federn von Cacatua moluccensis und C. citrino-cristata muß sowohl Psittacofulvin als Araroth abgelagert sein. Das Blau an den Rückenfedern von Tanygnathus und Platycercus, an den Bürzelfedern von Eos und den Kopffedern der Charmosyne entsteht in bekannter Weise ausschließlich unter Mitwirkung eines dunkeln Pigmentes.

Theils nach vorausgegangenem Erwärmen mit 1—2%iger Sodalösung, theils nach dem Andauen der Federn mit Pepsin in saurer Lösung[1]) erhielt ich durch Behandlung mit siedendem Alkohol (bei Anwesenheit von gelben oder rothen Pigmenten in den Federn) Farbstofflösungen, welche intensiv genug gefärbt waren, um daran wenigstens einige Thatsachen festzustellen.

Wie ich bereits früher erwähnte, gelingt die Extraction der rothen und gelben Papageienfederfarbstoffe ausnehmend schwierig; nur die angeführten beiden Operationen ermöglichten die Anfertigung für weitere Prüfungen hinreichend gesättigter Farbstofflösungen. Alle Versuche, den fein zertheilten Federfahnen das rothe oder gelbe Pigment durch wochenlange Berührung und wiederholtes Schütteln mit Terpentinöl, Mandelöl, Benzol, Amylalkohol, Chloroform etc. etc. direct zu entziehen, versagten ihren Dienst.

[1]) Diese Methode ist für die gelben Federn, wenn das Pigment möglichst unverändert erhalten werden soll, allein zu empfehlen und bei den grünen wegen ihres reichlichen Gehaltes an dunkelm Pigment, welches in alkalische Flüssigkeiten ebenso leicht als der gelbe Federfarbstoff übergeht, überhaupt nur zulässig.

Der rothe Papageienfarbstoff, das Araroth, weicht, wie ich gleichfalls schon früher auseinandergesetzt habe, in mehreren seiner Eigenschaften vom Zoonerythrin ab. Ob derselbe aber in

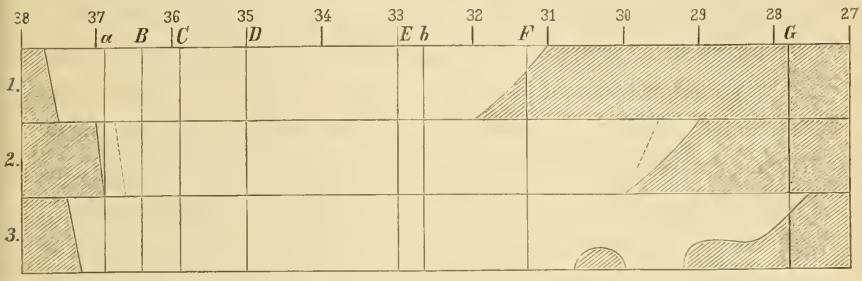


Fig. 1. Spectren des Pseudozoorubins, Psittacofulvins und des Ararothes.
(Die Spectren wurden mittelst directen Sonnenlichtes entworfen und die Flüssigkeitsschichten im Hämoskop bei verschiedener Dicke untersucht.)

1. Pseudozoorubin aus den braunen Brust- und Schwanzfedern von Paradisea papuana; heiß gelöst in 2%iger Sodalösung.

2. Psittacofulvin aus den gelben Federfahnen der Flügel von Cacatua sulphurea *Gm.*; gelöst in Alkohol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

3. Araroth aus den rothen Federn von Eos rubra; warm gelöst in 2%iger Sodalösung.

schwacher Natronlösung ein charakteristisches Absorptionsspectrum besitzt, wie es auf Holzschnitt 1, 3 dargestellt ist, oder ob dieses von einem andern Farbstoffe, mit dem das Araroth sich vergesellschaftet fand, herrührt, vermag ich nicht mit voller Sicherheit anzugeben, weil das gezeichnete Band von mir nur in der Auskochung der Federn von Eos rubra gesehen wurde; doch wird daran erinnert werden müssen, daß viele Farbstoffe beim Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten leicht eine Veränderung erleiden, und ihre Lösungen alsdann kein Streifenspectrum mehr zeigen.

Auch der gelbe Farbstoff in den gelben wie grünen Federn dieser Papageienarten ist mit dem Coriosulfurin, dem Zoofulvin oder dem Picofulvin nicht identisch; Zoofulvin fand ich bei keiner dieser Papageienarten wieder, obgleich es bei Aprosmictus melanurus doch sicher nachzuweisen war. Das **Psittacofulvin,** wie der eigenthümliche gelbe Farbstoff der Papageienfedern genannt werden kann, geht schwer in siedenden Alkohol, leicht da-

gegen in verdünnte Alkalien über. Mit Alkohol den Federn entzogen, löst sich das Psittacofulvin auch in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff; beim Verdampfen seiner alkoholischen, ätherischen oder chloroformigen Lösung bleibt es als gelber Rückstand zurück, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Araroth der Verdampfungsrest stets mehr oder weniger orangeroth gefärbt ist. Dieses verschiedene Verhalten beider Farbstoffe bietet außer der verschiedenen Färbung ihrer Lösungen das einzige Mittel, beide Pigmente neben einander zu erkennen, was allerdings meist schon das unbewaffnete Auge an den Federn unmittelbar vermag. Sind beide Farbstoffe in den Federn zugegen, so läßt sich das Araroth vom Psittacofulvin mikroskopisch nicht unterscheiden; beide Pigmente finden sich stets innig gemischt.

Das Psittacofulvin unterscheidet sich dadurch bemerkenswerth vom Coriosulfurin und den übrigen gelben Federfarbstoffen, daß seine Lösungen in Schwefelkohlenstoff nicht orange, sondern wie die in Alkohol, Chloroform oder Aether schön gelb gefärbt sind, und daß es, wenn es durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff) gereinigt wurde, sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht grün oder blau, sondern rothbraun, ja selbst rein kirschroth färbt. Bezogen auf die Skala der Taf. III läßt die rothe Lösung des Psittacofulvins in concentrirter Schwefelsäure bei dickerer Schicht das Licht nur von 34.5 bis 36.2 unabsorbirt hindurch; bei keinem Concentrationsgrade war aber ein Absorptionsstreifen in der Flüssigkeit zu erkennen. Ohne auffälligere Reactionen bleiben am Psittacofulvin: Jod-Jodkaliumlösung, Eisenchlorid, verdünntere Salpetersäure, Salzsäure und Natronlauge; concentrirte kalte Natronlauge färbt den Farbstoff röthlich. Das den Federn durch Alkoholbehandlung entzogene Psittacofulvin wird wie das ebenso isolirte Araroth durch Wasserstoffsuperoxyd gebleicht; die mit den Farbstoffen imprägnirten Federn durch alkalische Wasserstoffsuper-

oxydlösung direct zu entfärben, gelang mir aber nicht. Das schwarze Pigment wird in den Geweben durch Wasserstoffsuperoxyd viel eher gebleicht als das Psittacofulvin und das Araroth, weshalb die grünen Papageienfedern nach der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes immer viel reiner gelb als zuvor erscheinen.

Mikrospectroskopisch untersucht ließen die gelben und grünen Papageienfedern ebenso wenig wie die rothen ein Streifenspectrum erkennen und, obgleich ich unter allen Cautelen bei günstigster Beleuchtung Psittacofulvinlösungen (angefertigt aus den gelben Federn von Cacatua sulphurea, C. triton und alba, sowie aus den grünen von Tanygnathus und Platycercus) in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff prüfen konnte, welche das violette Ende des Spectrums bis gegen *F* hin absorbirten (vgl. Fig. 1, 2), so war dennoch bei ganz allmäliger Vergrößerung und Verminderung der Schichtendicke von Absorptionsbändern nichts zu beobachten. Das Psittacofulvin verhält sich in dieser Beziehung dem Coriosulfurin, dem Zoofulvin und dem Picofulvin gegenüber wie der gelbe Fettfarbstoff der Schlangen im Vergleich zu dem Lipochrin und dem Lacertofulvin (s. S. 52).

Kocht man Zoofulvin- oder Coriosulfurin-haltige Lösungen längere Zeit mit alkalischen Flüssigkeiten, so verschwinden die beiden Bänder aus den Spectren der Lösungen, und man erhält ein streifenloses Spectrum, wie es die Lösungen des Paradiseofulvins und Psittacofulvins in Alkohol, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zeigen. Nimmt man hinzu, daß auch in den Federn einer echten Papageienspecies (Aprosmictus melanurus) Zoofulvin nachgewiesen wurde, so wäre es trotz des abweichenden Verhaltens des Psittacofulvins vom Zoofulvin und Coriosulfurin immerhin denkbar, daß das Psittacofulvin ein ähnliches Umwandlungsproduct des Coriosulfurins ist, wie es vom Zoofulvin wohl angenommen werden darf. Um diese Anschauung

weiter stützen zu können, müßte vor allem das gelbe Pigment des Papageienfettes und der Papageieneier näher bekannt werden, denn wenn dieses sich als echtes Coriosulfurin herausstellen sollte, würde jene Ansicht selbstverständlich an Begründung sehr gewinnen. Ist aber das Psittacofulvin thatsächlich ein Derivat des Coriosulfurins, so würde die regelwidrigste Erscheinung bei der Färbung der Papageienfedern nur die sein, daß bei dieser Familie allem Anscheine nach auch das Zoonerythrin — indem aus diesem das Araroth hervorginge — eine ganz analoge Veränderung erfährt als das gewöhnliche gelbe Coriosulfurinderivat, das Zoofulvin. Ich habe lange gezweifelt, ob das Psittacofulvin und das Araroth thatsächlich verschiedene Pigmente seien, ob der Uebergang des reinen Gelb in's Orange, wie er in der Reihe der Cacatuas in so ausgeprägtem Maße an den Federn hervortritt, nicht auf einer größeren oder geringeren Pigmentanhäufung beruhe. Außer vielen anderen, bereits im Obigen mitgetheilten Versuchsergebnissen haben mich aber Untersuchungen an völlig unentwickelten, noch von der epidermoïdalen Auskleidung des Federbalges bedeckten rothen Federn von Psittacus erithacus *L.* auf's Bestimmteste gelehrt, daß der rothe Farbstoff schon von Anfang an in den Federn vorkommt, daß die dem Araroth eigenthümliche Färbung nicht nur ein gesättigter Farbenton des Psittacofulvins ist. Außerdem sind die Farben der Lösungen bei beiden Farbstoffen völlig verschiedene.

Vorzugsweise wurde ich durch eine vor Kurzem von *A. B. Meyer*[1]) ventilirte Frage zu diesen Versuchen veranlaßt. *Meyer* wies darauf hin, daß im ostindischen Archipel bekanntlich eine Reihe von Arten weißer Cacatuas vorkommen. Diese Arten sind im Wesentlichen unter einander ganz gleich; sie differiren nur in der Größe, in der Tinte des Weiß ihres Gefieders, welches bald gelblich, bald röthlich angehaucht ist, und in der Farbe

[1]) *Meyer*, *A. B.*, l. c., S. 84.

ihrer Haube. So besitzt Cacatua triton eine hellgelbe Haube, C. alba eine weiße, C. moluccensis eine rothe, C. citrinocristata eine orangefarbige und C. sulphurea eine tief gelbe. Ist das Zoonerythrin ein Abkömmling des Coriosulfurins, sind das Araroth und das Psittacofulvin einander entsprechende Modificationen jener beiden Farbstoffe, dann würden die Farbenabweichungen im Gefieder der Cacatuas nicht unerklärlicher sein als die schwankenden Verhältnisse, in welchen das Zoonerythrin und das Coriosulfurin in der Schnabelhaut bei verschiedenen Enten- und Gänsearten auftreten. Eine analoge, uns aber noch viel räthselhaftere Erscheinung dürfte auch die sein, daß die Haare bei der einen Menschenrasse, bei dem einen Individuum blond, bei einer resp. bei einem anderen dagegen schwarz sind. Eine Antwort wird auf diese Fragen in keinem Falle leicht zu geben sein. Wie bei den Haaren der Säuger, so bleibt auch bei den homologen Gebilden der Vögel noch immer das Räthsel zu lösen, warum in dieser Feder oder an dieser Stelle der Feder ein gelber, an jener dagegen ein rother oder ein gelber und schwarzer Farbstoff, wie man sagen muß, gebildet und nicht nur abgelagert wird.

Das reine Weiß werden die Cacatua-Federn vielleicht ebenso wie die Gänsefedern erst nach Verlauf einer längeren Zeit annehmen; die jungen Federn werden voraussichtlich gelb wie die der jungen Gänse sein und erst allmälig (unter dem Einfluß des Lichtes und durch das Auswachsen der Federn bei gleichzeitiger Sistirung der Farbstoffaufnahme, in Folge dessen sich dann das Pigment auf eine größere Fläche vertheilt) ihr weißes Colorit erhalten; denn selbst aus den rein weiß erscheinenden Federstellen bei Cacatua sulphurea erhielt ich durch Auskochen mit Alkohol eine Psittacofulvin-haltige Lösung.

Schließlich möchte ich nochmals wiederholen, daß es für einen Erklärungsversuch der auffälligen Abweichungen, welche

die Federfarbstoffe der Papageien von denen anderer Vogelarten darbieten, ein unbedingtes Erforderniß ist, in diesem wie in allen ähnlichen Fällen (speciell bei den Piciden und Musophagiden) zu wissen, ob die specifischen gelben Federfarbstoffe bei diesen Familien wirklich verschieden von dem Fettfarbstoffe ihrer inneren Körpertheile und des gelben Dotters ihrer Eier sind. Nur mit der Entscheidung dieser Frage würde zugleich der Nachweis geliefert werden, daß die Federpigmente erst in den Federn oder bereits an einem andern Orte des Körpers zu eigenartigen Farbstoffen werden. Wegen der Schwierigkeiten, welche der Beschaffung geeigneten Materiales zu diesbezüglichen Untersuchungen entgegenstehen, muß ich mich vorläufig leider damit begnügen, auf die gravitirende Bedeutung, welche den Ergebnissen derartiger Untersuchungen für eine Erklärung der Farbenveränderungen am Gefieder zukommen dürfte, aufmerksam zu machen.

Nachträgliches über die Federfarbstoffe der Musophagiden.

Schon vor 10 Jahren war von *Preyer*[1]) angegeben worden, daß die beiden Bänder der alkalischen Turacinlösung ein wenig nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben werden, wenn die Lösung mit Cyankalium versetzt wird. Ich habe diese Versuche wiederholt und kann die Angabe *Preyer*'s vollkommen bestätigen. Bezogen auf die Skala der Taf. III liegen die beiden Bänder in der alkalischen oder neutralen Turacinlösung:

I.) zwischen 34.6 bis 34 und
II.) „ 33.4 „ 32.7.

Nach reichlichem Zusatz von Cyankalium sind dagegen die Absorptionsstreifen um zwei Theilstriche dem Roth näher gerückt. Diese Verschiebung der Bänder bewirkt aber nicht nur das Cyankalium, sondern auch andere Salze (wie z. B. Rhodannatrium und Kochsalz), von denen das Turacin beim Sättigen seiner Lö-

[1]) *Preyer, W.*, Die Blutkrystalle. Jena. 1871. S. 263.

sungen nur unvollständig gefällt wird. Nach Zusatz von Salzen (wie z. B. von Chlorcalcium), welche in kleinerer Menge schon das Turacin aus seinen Lösungen niederschlagen, sieht man dieses Uebergangsspectrum nicht auftreten. Merkwürdigerweise ist die Lage der beiden Bänder in ersteren Salzlösungen sehr constant, Uebergangsspectren zwischen diesem und dem des festen Turacins habe ich nicht zu erhalten vermocht. Werden die Salze aus der Turacinlösung durch Dialyse wieder entfernt, so erscheint das ursprüngliche Spectrum der salzfreien Lösung wieder; auch durch Säuren wird das Turacin aus den Salzlösungen mit ganz den nämlichen physikalischen Eigenschaften gefällt als aus solchen, welche nur Spuren eines Alkali enthalten.

Wird eine Turacinlösung mit wenig concentrirter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich der Farbstoff aus, und die Lage der beiden Bänder im Spectrum ist in Folge dessen genau diejenige, welche die unveränderte Feder oder die durch Essigsäure aus alkalischer Lösung gefällte Substanz zeigt. Zugleich wird aber auch ein Absorptionsband unmittelbar vor *D* je nach der Menge der zugesetzten Säure mehr oder weniger deutlich; es ist das Band des Turacoverdins, in welches ein Theil des Turacins durch die Schwefelsäure umgewandelt wird. Concentrirte Schwefelsäure, in welcher wenig Turacin gelöst wurde, zeigt ein ganz anderes Spectrum, welches auf Tafel III, 11 der V. Abth. I. Reihe dieser Studien bereits dargestellt ist. Zu dieser Zeichnung sei nur noch bemerkt, daß bei einer gewissen Schichtendicke sich auch die bei *D* beginnende stufenweise Erhebung des stärkeren zweiten Absorptionsbandes zu einem gesonderten Streifen auflösen läßt, während bei Verstärkung der Schichtendicke sich das Spectrum völlig verdunkelt:

I.) von 35 bis 35.4,
II.) „ 34.95 „ 34.6 und
III.) „ 34.3 „ 33.7.

Genau dieselben Veränderungen erfuhren Turacinlösungen, welche mit Cyankalium oder Rhodannatrium gesättigt monatelang aufbewahrt worden waren.

Der Turacoverdinstreifen tritt bei der Zersetzung des Turacins mit concentrirter Schwefelsäure nicht immer mit derselben Deutlichkeit auf, und auch seine Lage ist nicht constant; man beobachtet ihn über die *D*-Linie nach dem Violett hinaustretend oder noch 2—3 Theilstriche vor *D* aufhörend. Diesen Schwankungen entspricht auch die Färbung der Flüssigkeit, welche, wenn das Turacoverdinband im Spectrum scharf hervortritt und die *D*-Linie nicht überschreitet, die anderen beiden Bänder dagegen an Intensität sehr verloren haben, tief grün mit lebhafter rother Fluorescenz erscheint, genau so wie eine alkalische Turacoverdinlösung.

Durch Wasserstoffsuperoxyd war das Turacin weder im gelösten noch im festen Zustande, weder in den unveränderten (nur durch Waschen mit Sodalösung benetzbar gewordenen) Federn, noch künstlich daraus abgeschieden zu entfärben; auch der Einwirkung von verdünntem Chlorwasser widerstand es.

Herr Dr. *Ewald* stellte an todten Geweben einige Tinctionsversuche mit den Federfarbstoffen der Musophagiden an, deren Resultate folgende sind: In Turacoverdinlösungen nehmen Hautschnitte eine ähnliche distincte Färbung an als in Zoorubinlösungen. Die intensivste Färbung erfährt die innere Schicht der inneren Haarwurzelscheide; die Kerne färben sich schön gelbgrün, das Bindegewebe bleibt ungefärbt. Die Zellkerne des Knochenmarkes färben sich wie die Kerne anderer protoplasmatischer Gebilde mit Turacoverdin grün, die Knochengrundsubstanz in ausgesprochenem Grade gelb mit einem Stich in's Orange, verkalkte Knorpelreste hingegen grün. Die Turacoverdinpräparate sind leider wenig haltbar; durch die Einwirkung des Nelkenöls und des Canadalbalsams, vielleicht schon durch den Alkohol werden sie verändert.

In möglichst schwach alkalischer Turacinlösung nahm das Bindegewebe eine diffuse Färbung an; dagegen färbten sich die Epithelzellen nur ganz unmerklich und die Muskeln wie alle anderen Gewebe gar nicht. Von Haaren und Federn wird weder das Turacin noch das Turacoverdin aus den Lösungen aufgenommen.

Bei allen diesen Tinctionsversuchen bedurfte es stets einer längeren Berührung (2 bis 3 Tage) der Gewebe mit den Farbstofflösungen, damit eine distincte Färbung deutlich hervortrat.

Aus den metallisch schillernden, von Turacin und Turacoverdin aber freien Rücken- und Brustfedern der Corythaïx albicristata erhält man durch schwaches Erwärmen mit 2—5%iger Sodalösung einen braunen Farbstoff in Lösung, das **Turacobrunin.** Dieser Federfarbstoff stimmt mit dem Turacin und Turacoverdin in keinem andern wesentlichen Punkte überein, als daß er wie diese Pigmente den Federn durch alkalische Flüssigkeiten leicht zu entziehen ist. Sein Spectrum ist völlig frei von Absorptionsbändern, durch Wasserstoffsuperoxyd wird es bis auf einen gelblichen Ton gebleicht. Hautschnitte färben sich mit Turacobrunin ähnlich wie mit Zoorubin, aber die Färbungen sind im ersteren Falle stets schwächer und auch mehr diffuser, denn außer den Kernen und der inneren Schicht der inneren Haarwurzelscheide, an welchen die Tinction am bemerkbarsten wird, bleibt auch das Bindegewebe nicht ganz ungefärbt. Charakteristische Reactionen für das Turacobrunin ließen sich nicht auffinden.

Rückblick

(im Anschluß an Taf. I).

Obschon es für eine allgemeine Darstellung der Farbenverhältnisse bei den Vögeln noch viel zu thun gibt, damit überall die Ergebnisse exacter Forschungen an Stelle von Vermuthungen und Hypothesen treten können, von vielen artenreichen Classen —

bei welchen das Gefieder verschiedener Vertreter in den schönsten Farben prangt, und welche deshalb zu diesbezüglichen Versuchen nicht nur erwünscht, sondern geradezu nothwendig sind — in dieser Hinsicht noch gar nichts bekannt geworden ist, so glaube ich dennoch, das bereits Gewonnene schematisch zur Anschauung bringen und daran einige Gedanken knüpfen zu sollen, welche mir für den weitern Gang der Untersuchungen fruchtbringend zu sein versprechen. Tafel I dient dazu, das Folgende zu veranschaulichen.

Es scheint mir wegen der chemischen Uebereinstimmungen mehrerer rothen (Zoonerythrin, Araroth) und gelben (Coriosulfurin, Zoofulvin, Picofulvin, Paradiseofulvin, Psittacofulvin) Federfarbstoffe[1]) nützlich, die Annahme zu machen, daß diesen gelben, rothen und, wenn man will, auch den schwarzen (von mir kurz Fuscin genannten) Pigmenten eine Muttersubstanz gemeinsam ist, welche der Haut und somit auch den Federn durch das Blut resp. durch die lymphatischen Säfte zufließt, und welche in loco einer Umwandlung in die eigentlichen Pigmente der Hautgebilde unterliegt. Diese Muttersubstanz wird das Coriosulfurin sein; denn wie dieses scheinen auch das Zoofulvin, Picofulvin, Psittacofulvin, Paradiseofulvin, Zoonerythrin und das Araroth weder Schwefel noch Stickstoff zu enthalten, und das Coriosulfurin ist unzweifelhaft der Farbstoff, welcher in allen fettreichen Geweben bei den verschiedenartigsten Vögeln angetroffen wird, es ist vielleicht für alle Vögel der Fettfarbstoff κατ'ἐξοχήν, das Analogon des Lipochrins der Amphibien[2]).

---

[1]) Die Federfarbstoffe der Musophagiden und das Zoorubin der Paradiseïden stehen ihrem chemischen Verhalten nach ganz isolirt da und bleiben deshalb hier unberücksichtigt.

[2]) Falls man nicht auch den allgemeinen gelben Fettfarbstoff als einen Gallenfarbstoff (entstanden in der Leber) resp. als das Derivat eines Gallenfarbstoffes betrachtet, wird die ziemlich allgemein gemachte Annahme, daß die Hautpigmente der Wirbelthiere Abkömmlinge der Gallenfarbstoffe sind,

Dafür, daß mit Ausnahme des Coriosulfurins die rothen und gelben Fettfarbstoffe an den Stellen, wo wir sie in den Federn finden, selbst entstanden sind, scheint mir weiterhin einerseits die scharfe Abgrenzung der als chemisch verschieden erkannten Pigmente in ein und demselben Federbarte (wie solches besonders bei Papageien sehr augenfällig ist) überzeugend zu sprechen, anderseits aber auch die Thatsache, daß die Federfarbstoffe zwar von anderen todten thierischen Geweben, aber niemals von reinen Horngebilden (speciell nicht von den Federn) aus ihren Lösungen aufgenommen werden. Außerdem sind einige Farbstoffe (z. B. die braunschwarzen) in schwach alkalischen Flüssigkeiten so schwer löslich, daß bei Berücksichtigung des großen Gehaltes der Federn an derartigen Pigmenten kaum daran gedacht werden kann, diese möchten an anderen Plätzen des Organismus entstanden und durch das Blut oder die Lymphe präformirt den Federn zugeführt sein, während mir anderseits aber auch für die dunkelen Pigmente ihr mit den gelben und rothen Farbstoffen vergesellschaftetes Vorkommen oder die Substitution letztgenannter Pigmente durch ein braunes oder schwarzes den Glauben an eine gemeinsame Abkunft aller dieser Farbstoffe außerordentlich zu begünstigen scheint.

Allein ganz abgesehen von der Verwandtschaft der Federfarbstoffe untereinander stehen zwei Versuchsergebnisse für die Farbstoffe der Hautgebilde der Vögel unumstößlich fest, welche

---

von vornherein verworfen werden müssen; denn keine Thatsache ist bekannt geworden, welche dieser Auffassung zur Stütze dienen könnte. Wir begegnen veränderten Gallenpigmenten in den Eierschalen der Vögel, aber niemals stieß man in den Hautgebilden bei irgend einer Species dieser Classe auf einen Gallenfarbstoff als normales Product, und es wäre — vorausgesetzt, daß sich die Sache so einfach verhält, wie meist angenommen wird — doch wahrlich sehr wunderbar, daß ein Befund dieser Art bei den Federn ausbleibt, während er an Eiern unzähliger Vogelarten so leicht zu constatiren ist.

das größte Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfen. Erstens finden wir nämlich einen bestimmten Farbstoff bei der einen Vogelart in der Haut und nicht in den Federn, bei einer zweiten in der Haut und den Federn, bei einer dritten dagegen ausschließlich in den Federn. Um diese Thatsachen für das Coriosulfurin, Zoonerythrin und für das braunschwarze Pigment (Fuscin) vollkommen klar hervortreten zu lassen, habe ich die Zeichnung auf Taf. I eigentlich nur entworfen. In ihrer gegenwärtigen Fassung soll die Tafel zugleich aber auch unser zweites Versuchsresultat, das vergesellschaftete Vorkommen verschiedenartiger Pigmente in den Hautgebilden der Vögel illustriren: eine Thatsache, der gleichfalls nichts Hypothetisches anklebt, welche mir jedoch niemals hinreichend gewürdigt zu sein scheint.

Wie kommt es, daß das Coriosulfurin, das Zoonerythrin oder das Fuscin sich bei der einen Species allein in der Haut, bei einer andern dagegen nur in den Federn oder in der Haut und den Federn abgelagert findet? Wie erklärt es sich, daß die eine Feder nur Fuscin, eine andere nur Zoonerythrin, eine dritte nur Zoofulvin, eine vierte nur Coriosulfurin, eine fünfte ein Gemisch von beliebig vielen dieser Farbstoffe, innig gemischt oder in scharfer localer Sonderung beherbergt[1])? Das sind die Aufgaben, zu deren Lösung unsere Zeichnung anregen soll; es sind Fragen, welche an der Hand der uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Kenntnisse allerdings nicht gelöst werden können, welche aber sicherlich nicht unlösbar sein werden.

[1]) Die Tafel macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit; sie soll nur das Hauptsächlichste zum Ausdruck bringen; mehrere einfache Combinationen der Pigmente, welche bei Vögeln vorkommen, sind deshalb fortgelassen.

(Fortsetzung folgt.)

Die Hautfarbstoffe der Amphibien.

Erste Mittheilung.

(Hierzu Taf. III, Spectren 30—47.)

Die gelben Pigmente der einheimischen Batrachier und die orangefarbigen der Salamandrinen.

Das gelbe Pigment der Froschhaut, das Lipochrin, wurde bereits eingehender von *Kühne*[1]) untersucht und mit dem gelben Farbstoffe des Retinaepithels und des Fettkörpers vom Frosche identisch, vom Xanthophan, Chlorophan, Ontochrin und Luteïn aber verschieden gefunden. Durch das spectroskopische Verhalten und durch den Grad der Lichtempfindlichkeit ließ sich das Lipochrin von anderen gelben Farbstoffen thierischer Herkunft unterscheiden, durch die Färbungen, welche es mit Jod, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure annimmt, eine Verwandtschaft mit jenen erschließen.

Alle die für die gelben Hautpigmente charakteristischen Reactionen erhält man gewöhnlich schon an den Farbstoffextracten, und es bedarf zu ihrem Gelingen einer Verseifung meistens nicht. Die Ergebnisse sowohl der spectralanalytischen Prüfungen der Farbstoffsolutionen als auch der Reactionen an den Verdampfungsrückständen der Pigmentlösungen waren bei meinen Versuchen stets so befriedigende, daß ich von einer Verseifung in den einzelnen Fällen Abstand nehmen durfte, zumal die geringen spec-

[1]) *Kühne, W.,* Ueber lichtbeständige Farben der Netzhaut. Unters. a. d. physiol. Inst. d. Univ. Heidelberg. Bd. I. 1878. S. 361—365.

troskopischen Differenzen, welche der gelbe Froschfettfarbstoff vor und nach dem Verseifen erkennen läßt, schon durch *Kühne*'s Untersuchungen bekannt geworden sind.

Ich durfte aber deshalb darauf verzichten, die gelben Pigmentlösungen auch von anderen Amphibienspecies als dem Frosche in möglichster Reinheit zu erhalten, weil bei allen diesen schon die Spectren des alkoholischen Auszuges der Haut und der Auflösungen seines Verdampfungsrückstandes in Aether, Chloroform und fetten Oelen mit denen der entsprechenden Lipochrinlösungen aus der Froschhaut in mehreren Fällen haarscharf übereinstimmten. So waren, wie durch genauen Vergleich ermittelt wurde, die Lösungen der gelben resp. orangenen Hautpigmente in Alkohol (= Aether) und Chloroform (= Oliven- oder Mandelöl) bei Hyla arborea, Rana esculenta und Salamandra maculosa spectroskopisch identisch, und die kaum nennenswerthen Abweichungen, welche für diese Arten die Zeichnungen auf Taf. III von dem für Rana entworfenen Normalspectrum aufweisen, sind nach den Auseinandersetzungen auf S. 20 zu beurtheilen.

Eine gleiche Uebereinstimmung zeigten unter sich die Spectren der entsprechenden gelben Farbstofflösungen von Bufo viridis, B. calamita und B. vulgaris und des orangenen Hautfarbstoffes von Triton cristatus; die geringen Differenzen, welche diese Reihe der Spectren von der früheren darbietet, haben augenscheinlich ihren Grund in Verunreinigungen der Farbstofflösungen durch stark lichtbrechende Substanzen (eines krystallisabeln Bitterstoffes bei den Kröten[1]), welcher den Hautdrüsen entstammt und sich gegen

[1]) Für *Osw. Hautz* (Harnstoff im Harne der Kröte. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84. 1852. S. 127—128) hinterläßt das frische Hautdrüsensecret von Bufo cinereus, auf dem Wasserbade abgedampft, einen gelben zerfließlichen Rückstand, der sich mit Alkohol digerirt, fast ganz in demselben löst und beim Verdunsten desselben reinen fast farblosen Harnstoff in Blättern krystallisirt zurückläßt. Der frische Saft soll circa $^1/_2$ % reinen Harnstoff enthalten, während Harnsäure darin zu fehlen scheint. Diese Angaben

die angewandten Lösungsmittel wie der gelbe Farbstoffkörper verhält, und eines ähnlichen Drüsenproductes bei Triton).

Die Spectren der Schwefelkohlenstofflösungen weichen von einander am auffälligsten ab; aber auch diese Unterschiede sind unmaßgebliche, weil sie durch Zersetzungen entstehen, welche die Pigmente durch den Schwefelkohlenstoff erleiden. Wird nicht sehr reiner Schwefelkohlenstoff genommen, so können die Pigmente sofort mißfarbig werden, die Absorptionsstreifen völlig verschwinden, wie ich es wiederholt bei den Farbstofflösungen vom Salamander und auch vom Frosch beobachtet habe. Nach Behandlung ein und desselben Präparates mit mehr oder weniger Schwefelkohlenstoff begegnet man in den Schwefelkohlenstofflösungen der Farbstoffe ganz den nämlichen (allerdings unbedeutenden) Lagerungsverschiedenheiten der Bänder, welche bei kritikloser Betrachtung unserer Tafel als bezeichnend für die gelben Hautpigmente verschiedener Amphibienarten aufgefaßt werden könnten.

Unter Berücksichtigung dieser die Lage der Absorptionsbänder etwas modificirenden Einflüsse würde das Resultat der spectroskopischen Untersuchungen der Hautfarbstoffe von Bufo viridis, B. calamita, B. vulgaris, Hyla arborea, Rana esculenta, Triton cristatus und von Salamandra maculosa dahin zusammengefaßt werden müssen, daß dem Gelb in der Haut der Kröten und des Frosches, dem Orange in der Haut der Salamandrinen und dem Grün in der Haut von Hyla arborea ein und derselbe Farbstoffkörper zu Grunde liegt, das Lipochrin. Dieser Satz würde fernerhin auch noch auf das gelbe

sind kritiklos noch in die neuesten chemisch-physiologischen Lehrbücher übergegangen. Es ist mir zweifellos, daß *Hautz* den eigenthümlichen Bitter-(Gift?-)stoff für Harnstoff gehalten hat; jedenfalls ist Harnstoff nicht so einfach, wie *Hautz* glaubt, in diesem Secrete nachzuweisen. Mir gelang in den alkoholischen Auszügen der Haut von 6 z. Th. großen Kröten weder der Nachweis des Cholestearins noch der des Harnstoffs.

Pigment in den unreifen Eiern von Bufo calamita und auf das orangefarbige im Fettkörper von Triton zu erweitern sein, weil sich die aus diesen Gebilden gewonnenen Farbstofflösungen mit denen aus der Haut dieser Thiere erhaltenen als identisch erwiesen.

Es kann nach meinen Versuchsergebnissen nicht mehr fraglich sein, daß alle diese gelben Farbstoffe ebenso wie das Lipochrin mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure grün oder blau werden. Ich beobachtete die Blaufärbung sehr deutlich an dem gelben Pigmente von Hyla arborea, Bufo calamita und an dem orangefarbigen von Triton cristatus. Nur der Salamanderfarbstoff, welcher durch Secrete der Hautdrüsen stark verunreinigt war, färbte sich mit Salpetersäure wie mit Schwefelsäure sogleich braun; grüne Schlieren, welche beim Mischen mit der Säure in der dunkeln Flüssigkeit auftraten, und die sonstigen übereinstimmenden Eigenschaften des Salamanderfarbstoffes mit dem des Triton, welch letzterer durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure zweifellos blau wird, machen es mir allein mehr als wahrscheinlich, daß in jenem Falle die Reaction nur durch die Zersetzungsproducte von Fremdstoffen verdeckt wurde. Es erwies sich bei Triton, Bufo, Hyla und Rana als zweckmäßig, die Säure auf das Pigment erst nach dessen Reinigung mit verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff) einwirken zu lassen. Durch Jod-Jodkaliumlösung färbte sich nur der Tritonfarbstoff blaugrün, bei den übrigen Pigmenten versagte diese Reaction.

Es überraschte mich wegen ähnlicher Erfahrungen keineswegs, als ich aus der grünen Haut von Hyla arborea nicht, wie *Leydig* erwartete, ein „freudiges oder anmuthiges Grün“ in Lösung erhielt, sondern das ganz gemeine gelbe Froschpigment, welches bei Hyla nur durch das untergelegte dunkle Pigment den Schein eines grünen veranlaßt. Dagegen erregte das Er-

gebniß meine Verwunderung, daß die Lösungen des orangenen Hautpigmentes von Salamandra und Triton spectroskopisch mit den entsprechenden Lösungen der rein gelben Hautfarbstoffe der Kröten und Frösche, so gut es sich wünschen ließ, übereinstimmten; denn nicht nur die Hauttheile zeigen sich in diesen Parallelfällen verschieden gefärbt, sondern auch die spectroskopisch untersuchten Lösungen.

Die Farbe concentrirterer Lipochrinlösungen aus der Froschhaut ist in Alkohol, Aether und Chloroform ein ziemlich reines Gelb, während man die Farbe verdünnterer Lösungen wohl besser als gelbgrün bezeichnet; die Schwefelkohlenstofflösung des Lipochrins ist orangefarbig. Völlig analoge Färbungen zeigen die Lösungen der gelben Hautpigmente von Hyla arborea, Bufo viridis, B. calamita und B. vulgaris. Anders verhalten sich aber die Lösungen des orangenen Hautfarbstoffes von Triton und von Salamandra. Diese Farbstoffe lösen sich in Alkohol und Chloroform mit orangener Farbe und in Schwefelkohlenstoff mit orangerother; jedenfalls findet sich in diesen Lösungen viel mehr Roth vor als in den entsprechenden des gelben Hautpigmentes der Batrachier. Wegen der abweichenden Färbungen dieser Flüssigkeiten, welchen auch die Farbe ihrer Verdampfungsrückstände[1]) entsprach, vermuthete ich, es möchte sich in der Salamander- und Tritonenhaut mit dem Lipochrin ein rother Farbstoffkörper vergesellschaftet finden, welcher (in Alkohol nicht unlöslich) den Flüssigkeiten den orangenen Ton verliehe, während das Spectrum nur das Lipochrin erkennen lasse. Diese Vorstellung ist aber entschieden eine unrichtige, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

---

[1]) Wurde der Verdampfungsrückstand der Schwefelkohlenstofflösung vom Salamanderfarbstoffe mit Alkohol aufgenommen, so blieb ein schwarzbrauner unlöslicher Rest zurück, während das Lipochrin aus der Froschhaut ebenso behandelt, einen ockergelben Rückstand hinterließ.

Bekanntlich läßt sich das Lipochrin der Froschhaut leicht durch kalten, besser noch durch warmen Alkohol entziehen, und die nämlichen Verhältnisse walten ob bei der Haut der Kröten und des Laubfrosches. Die Haut der Salamandrinen gibt dagegen den orangenen Farbstoff sehr langsam an Alkohol, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ab, und auch Erwärmen beschleunigt die Extraction nicht bemerkenswerth. Man muß die Flüssigkeiten mit den fein zertheilten Hautstücken oft schütteln und trotzdem noch tagelang warten, wenn man stärker tingirte Lösungen erhalten will; ja selbst aus den zerquetschten orangerothen Fettkörpern von Triton extrahirt sich das Pigment verhältnißmäßig langsam. Unter diesen Umständen müßte es, falls sich die Sache so verhielte, wie ich mir gedacht hatte, ebenso wie beim Frosch und bei den Kröten auch bei Salamandra und Triton ein leichtes gewesen sein, durch anhaltendes Auskochen der Hautstücke mit Alkohol das Lipochrin zu entfernen, um durch nachherige Behandlung mit kaltem Alkohol resp. Aether, Chloroform etc. den rothen Farbstoff separirt zu gewinnen. Aber siedender Alkohol nimmt, wie gesagt, aus der Haut der Urodelen überhaupt nur wenig Farbstoff mehr auf als kalter, und nach $^1/_2$stündiger Einwirkung von siedendem Alkohol geben die Hautstücke nach längerm Stehen mit kaltem an diesen genau so viel färbende Materie ab, als wenn sie vorher noch gar nicht mit Alkohol behandelt worden wären.

Nach diesen Ergebnissen glaube ich annehmen zu müssen, daß das orangene Pigment in der Haut von Triton und Salamandra wie das gelbe der Anuren Lipochrin ist, dessen abweichende Färbung und Widerstandsfähigkeit den Lösungsmitteln gegenüber in ersterem Falle auf seiner Verbindung mit einem anderen Stoffe beruht. Daß das spectroskopische Verhalten der Farbstofflösungen hiervon unbeeinflußt bleibt, ist sehr auffallend, aber eine unabweisbare Thatsache.

Diese Auffassung helfen weiterhin auch die Resultate einiger anderer Beobachtungen stützen. Außerordentlich leicht und vollständig läßt sich sowohl der orangene Hautfarbstoff der Salamandrinen als der gelbe der Anuren den Hauttheilen durch Erwärmen mit 2%iger Sodalösung entziehen. Man erhält auf diese Weise gelbgrüne oder intensiv gelbe Flüssigkeiten, welche aber leider kein Streifenspectrum zeigen, und deren völlige Identität deshalb nicht sicher dazuthun ist; soviel sich bestimmen ließ, verhalten sie sich jedoch vollkommen gleich. Nach Zusatz stärkerer Mineralsäuren verblaßt darin der Farbstoff, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterlassen die Flüssigkeiten einen bräunlichen Rückstand, der an Alkohol keinen Farbstoff abgibt.

Die Farbstoffe in der Reptilienhaut.

Erste Mittheilung.

(Hierzu Taf. III, Spectren 23—29.)

Die gelben Pigmente der Schlangen und Lacertiden[1]).

Es hat eine gewisse biologische Bedeutung, daß die Amphibien, obgleich sie weniger hoch organisirt als die Reptilien sein sollen, durch ihre gelben Pigmente eine größere Uebereinstimmung mit den Vögeln bekunden als viele Reptilien, als die Schlangen.

Durch längeres Digeriren oder Auskochen der zerschnittenen Hautstücke von Tropidonotus natrix, Elaphis quadrilineatus *Bonaparte*, Callopeltis quadrilineatus *Pallas* und einer brasilianischen Python-Art mit absolutem Alkohol erhielt ich gelbe Farbstofflösungen, welche sich sämmtlich durch eine eigenthümlich grüne Fluorescenz auszeichneten. Wurden die alkoholischen Auszüge zur Trockne verdampft, so blieb ein gelber fettartiger Farbstoffkörper zurück, der sich auch in Aether und Chloroform mit gelber Farbe und ausgesprochen grüner Fluorescenz löste. Leichter als mit Chloroform gelang die Lösung des Pigmentes mit Schwefelkohlenstoff, dem es eine dunkelgelbe, grün fluorescirende Färbung, ähnlich der verdünnter Curcumalösungen ertheilte, wie denn auch das zur Filtration benutzte Papier wie mit Curcumatinctur getränkt sich ausnahm. — Aus anderen theil-

[1]) Die zu den Untersuchungen verwandten Schlangen verdanke ich zum größten Theile Herrn Dr. *Fr. Knauer* in Wien, der mir dieselben lebend übersandte.

weise gelben Schlangenhäuten (z. B. von Rhinechis scalaris *Sch.*) vermochte ich dagegen keine gelbe Farbstofflösung zu gewinnen[1]).

Sämmtliche gelbe Pigmente aus den Schlangenhäuten erwiesen sich in Alkohol, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst und bei gutem Sonnenlichte und wechselnder Concentration spectroskopisch untersucht, als frei von deutlichen Absorptionsstreifen. Bei der spectroskopischen Prüfung der Schwefelkohlenstofflösung vom Python-Farbstoffe schien es mir als ob ein schwach abgegrenztes breites Band dicht vor *G* sichtbar sei (vgl. Taf. III, Spectr. 23), da ich demselben aber bei späteren Untersuchungen nicht wieder begegnete, wird dieser Beobachtung vorläufig kein größerer Werth beizumessen sein.

Das gelbe Schlangenpigment unterschied sich weiterhin aber auch noch dadurch vom Lipochrin, Coriosulfurin, Zoofulvin etc., daß es mit concentrirter Schwefelsäure nicht blau oder grün, sondern stets bräunlich wurde und durch Wasserstoffsuperoxyd nicht zu bleichen war; mit Salpetersäure nahm der Farbstoff dagegen stets einen gelbgrünen Farbenton an.

Bei den vom Lipochrin abweichenden Eigenschaften des Schlangengelbs war es von besonderer Wichtigkeit, in Erfahrung zu bringen, ob das Pigment der Haut mit dem Fettfarbstoffe der anderen Gewebe bei den Schlangen identisch sei oder nicht. Um hierüber in's Klare zu kommen, extrahirte ich die ausgeweideten

---

[1]) Bei den Untersuchungen der Schlangenhaut auf ihre Pigmente hat man sehr darauf zu achten, daß die Haut nicht durch Gallenfarbstoffe verunreinigt wird. Die Gallengänge liegen bei vielen Schlangenarten der Haut an einzelnen Stellen sehr dicht an, und besonders wenn die Versuche nicht an ganz frischen und sorgfältig präparirten Hautstücken ausgeführt werden, sind Verunreinigungen der Haut durch Gallenpigmente kaum zu vermeiden. Um diesem Uebelstande von vornherein vorzubeugen, habe ich alle Hautstücke, welche sich in der Nachbarschaft der Leber und der Gallengänge befanden, aus den Präparaten vor den Versuchen sorgfältig entfernt.

und abgehäuteten Nattern (Tropidonotus natrix und Elaphis quadrilineatus) mit Alkohol und erhielt so hinreichend stark gefärbte Lösungen, um diese Frage entscheiden zu können. Die alkoholischen Auszüge zeichneten sich ebenso wie die aus der Haut erhaltenen durch ihre gelbe Farbe und grüne Fluorescenz aus, und ihre Spectren waren frei von Absorptionsbändern. Die Verdampfungsrückstände verhielten sich gegen Salpetersäure und Schwefelsäure wie die der Hautextracte, sodaß damit bewiesen ist, daß in der Schlangenhaut ganz der nämliche gelbe Pigmentkörper vorkommt als in den Muskeln und dem Bindegewebe, daß das gelbe Pigment der Haut nichts anderes ist als der Fettfarbstoff, welcher in den verschiedenartigsten Organen des Schlangenleibes in mehr oder weniger großer Menge angetroffen wird.

Erinnern die beschriebenen Farbstoffverhältnisse bei den Schlangen durch ihren von dem Verhalten der Amphibien unterschiedlichen Charakter in gewissem Sinne an die Pigmentbildung bei den Papageien, so nehmen die Lacertiden durch ihr vom Lipochrin abweichendes Pigment den Amphibien gegenüber eine ähnliche Stellung ein als die Piciden (Gecinus viridis) gegenüber der Mehrzahl aller sonstigen Vogelfamilien. Es wird belangreich werden können, diese Gesichtspuncte nicht aus den Augen zu verlieren.

Ich habe bei drei verschiedenen Eidechsenarten das gelbe Hautpigment untersuchen können: bei Lacerta muralis, L. agilis und bei einer sehr großen blaukehligen Species, welche ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. *Fr. Knauer* in Wien verdanke aber nicht genau zu bestimmen vermochte. Da der Farbstoff bei allen drei Arten genau der nämliche war, vom Lipochrin spectroskopisch durchaus abwich, so glaube ich, denselben als ein Specificum der Lacertiden ansehen zu müssen und bezeichne ihn als **Lacertofulvin.** Es stimmt dieses Pigment in seinem spectroskopischen und chemischen Verhalten am meisten mit dem Zoofulvin überein, mit welchem es möglichenfalls auch identisch sein könnte.

Das Lacertofulvin findet sich bei den Eidechsen sowohl in den gelben als in den grünen Hautpartien; ein grüner oder blauer Farbstoff kommt in der Eidechsenhaut nicht vor, sondern diese Tinten werden hier genau so wie in den Federn der Vögel durch die Structur der Epidermis und durch ein schwarzes Pigment verursacht.

Das Lacertofulvin läßt sich der Eidechsenhaut durch kalten Alkohol leicht entziehen. Schüttelt man die gesäuberte Haut mit Alkohol nur wenige Minuten, so erhält man schon eine Farbstofflösung, an der sich eine spectroskopische Prüfung erfolgreich ausführen läßt. Ein Erwärmen der Flüssigkeit beschleunigt den Extractionsvorgang in diesem Falle ebensowenig als bei der Triton- und Salamanderhaut; nach Behandlung der Haut mit Alkohol ist aber Aether oder Chloroform als Extractionsmittel mit Vortheil anwendbar.

Beim spectroskopischen Vergleich einer Lacertofulvin- mit einer Lipochrinlösung in Alkohol erscheinen die Bänder der ersteren Flüssigkeit um etwa 5 Theilstriche unserer Skala dem violetten Ende des Spectrums mehr genähert als die der Lipochrinlösung. Befinden sich die Farbstoffe statt in Alkohol in Chloroform gelöst, so gleichen sich diese Differenzen ein wenig aus und unmerklich werden schließlich dieselben, wenn Schwefelkohlenstoff die Farbstoffe in Lösung hält. Hieraus könnte geschlossen werden, daß das Lacertofulvin vom Lipochrin chemisch vielleicht gar nicht verschieden ist, daß die genannten Abweichungen der Spectren nur auf der Gegenwart eines Körpers beruhen, mit dem der Farbstoff in dem einen Falle lose verbunden ist und verbunden bleibt, wenn er in Alkohol, nicht aber wenn er in Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Ich habe keine eingehendere Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt, weil für mich die Thatsache am wichtigsten ist, daß man aus der Eidechsenhaut constant eine gelbe alkoholische Farbstoffsolution von spectroskopisch anderem

Verhalten erhält als aus der Froschhaut; übrigens dürfte aber der Umstand, daß das Lipochrin aus der Froschhaut durch warmen Alkohol unverhältnißmäßig rascher als durch kalten extrahirt wird, was für das Lacertofulvin in der Eidechsenhaut nicht zutrifft, auch darauf hinweisen, daß sich in der Haut beider Thiere doch nicht der nämliche Farbstoff abgelagert findet.

Die Reactionen mit Jod-Jodkaliumlösung, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure sind für das Lacertofulvin die nämlichen wie für das Lipochrin. Das Lacertofulvin (für diese Versuche dargestellt aus der Haut der großen Eidechsenart mit blauer Kehle) färbte sich mit Jod-Jodkaliumlösung grünblau und mit den Säuren blaugrün bis dunkelblau. Auch in dem Grade der Lichtempfindlichkeit gleicht eine alkoholische Lacertofulvinlösung der des Lipochrins.

Den gelben Farbstoff aus den Muskeln und den Bindesubstanzen habe ich bei Lacerta muralis mit dem Lacertofulvin und Lipochrin spectroskopisch genau verglichen. Aus den sorgfältig ausgeweideten und abgehäuteten Eidechsen nahm kalter Alkohol bei längerer Berührung mit den Geweben viel gelbes Pigment auf, und die spectroskopische Untersuchung lehrte, daß dasselbe jedenfalls kein reines Lacertofulvin war. Die Absorptionsstreifen des Spectrums glichen mehr denen des Lipochrins, nur mit dem Unterschiede, daß beide Streifen breiter als die des in Alkohol gelösten Froschgelbs waren, indem sich dieselben mehr nach dem violetten Ende des Spectrums hin ausdehnten. Die Breite der Bänder sprach sehr für ein Gemisch von viel Lipochrin und wenig Lacertofulvin, was meiner Ueberzeugung nach auch vorgelegen haben wird.

Die Pigmente der Fischhaut.

Erste Mittheilung.

(Hierzu Taf. III, Spectren 48—56.)

Es hat sich mir in der letzten Zeit keine Gelegenheit geboten, eine größere Anzahl von stärker gelb pigmentirten Fischarten zu erwerben. Da ich nun aber nicht glaube, daß viel mehr neue grundlegende Thatsachen, als ich sie heute in Betreff der rothen und gelben Hautpigmente der Fische zu bringen im Stande bin, bei den für die nächsten Wochen von mir geplanten Untersuchungen an möglichst vielen verschiedenen Fischspecies herauskommen werden, so nehme ich keinen Anstand, schon jetzt die von mir an Cyprinus auratus, C. Carpio, Barbus fluviatilis und Muraena Helena gewonnenen Resultate mitzutheilen.

Bei Amphibien wie Reptilien vermißte ich das Zoonerythrin durchgehends, und ich wüßte auch nicht anzugeben, welche Species den Nachweis des Zoonerythrins bei einer dieser Classen irgendwie in Aussicht stellen könnte. Bei den Fischen (speciell den Knochenfischen) ist dagegen das Vorkommen des Zoonerythrins in der Haut, besonders in den Geweben der Schuppentaschen etwas ganz gewöhnliches. Ich wies diesen Farbstoff zuerst bei Fischen nach und zwar in der Haut von Luvarus imperialis[1]). Ebenso leicht wie das Zoonerythrin aus der Luvarus-Haut in kalten Alkohol übergeht, wird es auch der Epidermis

[1]) *Krukenberg,* Physiol.-chemische Untersuchungen an Luvarus imperialis. Vergl.-physiol. Studien. I. Reihe. IV. Abth. 1881. S. 32—37.

von Cyprinus auratus durch den Alkohol entzogen. Bei allen diesen Versuchen empfiehlt es sich aber schon deshalb, weil die an Fett reichen Organe der Fische das Zoonerythrin aus der alkoholischen Lösung in sehr bedeutendem Maße aufnehmen, nur die abgezogene Haut zu verwenden, nicht die ganzen Thiere oder größere Stücke derselben.

Nach dem spectroskopischen Verhalten (vgl. Taf. III, Spectr. 48) der alkoholischen oder ätherischen Lösung sowie der Lösung in Schwefelkohlenstoff zu urtheilen, enthält die Haut der rothen Goldfische (Cyprinus auratus) ausschließlich Zoonerythrin. Wenigstens gilt dieses für die beiden Exemplare, welche ich untersuchte, wodurch aber nicht ausgeschlossen sein kann, daß auch Varietäten dieses Fisches zu finden sind, welche neben Zoonerythrin gleichzeitig noch ein oder mehrere gelbe Pigmente führen. Der rothe Farbstoff documentirte sich als Zoonerythrin sowohl durch den Grad von Lichtempfindlichkeit, als auch durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel (Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fette Oele u. dgl. m.) und gegen concentrirte Schwefel- wie Salpetersäure. Mit den beiden Säuren färbte sich das Goldfischroth blau, durch Jod-Jodkaliumlösung erzielte ich eine Grünfärbung an ihm aber nicht.

Aus der Haut von Cyprinus Carpio nimmt kalter Alkohol außer Zoonerythrin in größerer Menge ein gelbes Pigment auf, welches mit der Mehrzahl der gelben Federfarbstoffe und mit dem Lipochrin in seinem Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure übereinstimmt, und dessen Spectren (vgl. Taf. III, Spectren 49—51) auch denen jener Farbstoffe außerordentlich ähnlich sind. Beim Abdampfen des alkoholischen Auszuges bleibt ein weiches Fett zurück, an welchem sich flüssigere rein gelbe Partien von festeren tief dunkelrothen unterscheiden lassen, und wodurch — ganz abgesehen von den auf S. 10 erörterten Gründen, welche ebenfalls zu dieser Annahme zwingen

— die Coexistenz von mindestens zwei verschiedenen Pigmenten (eines rothen und eines gelben) in der Haut des Karpfen dargethan sein dürfte. Da sich in dem Verdampfungsrückstande aber stellenweise auch gelbgrüne Fetttropfen (Zoofulvin?) von reinen gelb gefärbten (Coriosulfurin?) deutlich unterscheiden ließen, so glaube ich Ursache zu haben, anzunehmen, daß das Zoonerythrin in diesem Vorkommen nicht nur von einem, sondern von zwei gelben Pigmenten begleitet wird.

Einen mit Zoofulvin und dem gelben Pigmente der Karpfenhaut in seinen Reactionen[1]) und auch spectroskopisch (vgl. Taf. III, Spectren 52—54) gut übereinstimmenden Farbstoff erhielt ich aus der Haut von Barbus fluviatilis, in der Zoonerythrin vollkommen fehlte.

Aus der Haut von Muraena Helena ging nur sehr wenig Farbstoff in kalten Alkohol über; der Alkohol färbte sich aber stark genug, daß eine spectroskopische Prüfung an der gelben Lösung ausgeführt werden konnte (vgl. Taf. III, Spectr. 55). Ungleich intensiver war die Färbung des Alkohols, wenn derselbe mit der Muraena-Haut zum Sieden erhitzt wurde. Beim Abkühlen schied sich jedoch sämmtliches Pigment wieder aus, und der Alkohol zeigte sich alsdann vollkommen farblos. Leicht gelang die Extraction des gelben Farbstoffes durch Aether oder Chloroform. Das Chloroformspectrum des Pigmentes (Taf. III, Spectr. 56) läßt dasselbe vom Coriosulfurin nicht unterscheiden, mit dem es auch in anderen Eigenschaften (Grad der Lichtempfindlichkeit, Farbenton der Lösung in Alkohol, Aether und Chloroform) durchaus übereinstimmt. Zoonerythrin fehlt in der Haut von Muraena Helena, nur dem Coriosulfurin scheint diese ihre gesättigte gelbe Färbung zu verdanken.

Es ist ein Ergebniß von nicht untergeordneter vergleichend-

[1]) Eine Grünfärbung durch Jod-Jodkaliumlösung habe ich an keinem der gelben Fischpigmente auftreten sehen.

physiologischer Bedeutung, daß unter den Wirbelthieren nur bei Fischen (speciell bei Knochenfischen) eine Identität der rothen und gelben Hautpigmente mit den Farbstoffen der Federn resp. der Haut von Vögeln sicher existirt, indem der im Thierreiche sonst weit verbreitete rothe Federfarbstoff bei Säugethieren, Reptilien und Amphibien ganz fehlt, und das Coriosulfurin bei diesen Classen bislang nur im Lipochrin und Lacertofulvin chemisch sehr ähnlich sich verhaltende Substanzen gefunden hat.

Rechtfertigung meiner Einwände gegen *Bizio*'s vermeintliche Glykogennachweise bei wirbellosen Thieren.

In meinen „Vergleichend-physiologischen Beiträgen zur Chemie der contractilen Gewebe“ [1]) findet sich S. 202 die Bemerkung, daß es mir sehr zweifelhaft sei, wie viel von der aus verschiedenen Acephalen (Cardium edule, Ostrea edulis, Mytilus edulis, Solen siliqua und Pecten Jacobaeus) von *Bizio* durch Auskochung mit Wasser und Fällung durch Alkohol gewonnenen Materie Glykogen gewesen ist.

Bizio hat sich in Folge dessen veranlaßt gesehen, in einer ausschließlich gegen *Claude Bernard* und mich gerichteten Schrift [2]) den Nachweis zu versuchen, daß meine Bedenken gegen die Richtigkeit seiner Befunde hinfällige seien, und mir schließlich den Rath ertheilt, mich mit voreiligen Behauptungen in Zukunft vorzusehen.

Bizio gehört augenscheinlich zu den glücklichen Menschen, welche die Wissenschaft, unbekümmert um die Literatur, auf eigene Faust betreiben und sich damit begnügen von den Arbeiten Anderer das kennen zu lernen, was ihnen eben der Zufall in die Hand spielt. So scheint *Bizio* z. B. erst durch meinen genannten Aufsatz die Arbeit *Chittenden*'s kennen gelernt zu haben, und die Untersuchungen, auf welche ich meine Zweifel gründete sind ihm völlig unbekannt geblieben, weil ich die bezüglichen Abhandlungen in jener einen ganz verschiedenen Stoff behandelnden Schrift zufällig nicht citirt habe.

Ich habe aber alle Ursache gehabt, *Bizio*'s Befunde mit einem gewissen Mißtrauen aufzunehmen, und wenn ich damals nur einem Zweifel Ausdruck gab, so wolle man das als ein Zeichen der Zurückhaltung ansehen, denn ich hätte ebenso gut auf meine Gründe hin den vermeintlichen Resultaten *Bizio*'s die Richtigkeit von vornherein absprechen können. Es

[1]) Untersuchungen aus dem physiol. Inst. der Universität Heidelberg. Bd. III. Heft 3/4. 1880.

[2]) *Bizio, G.*, Gli studi di *Giovanni Bizio* sul glicogeno da lui difesi contro il *Krukenberg* ed il *Bernard*. Estr. degli Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti. Tom. VIII. Ser. V. 1882.

waren nicht Speculationen, wie *Bizio* vielleicht denkt, welche mich veranlaßten, seine Versuchsergebnisse nicht, wie viele kritiklose Compilatoren gethan haben, ohne Weiteres als richtig anzuerkennen, sondern eine große Anzahl eigener Versuche nicht nur an Cölenteraten, Echinodermen, Tunicaten, Würmern und Arthropoden, sondern auch an Mollusken[1]) (z. B. Turbo rugosus, Pectunculus pilosus[2])), welche mich zu einem, dem *Bizio*'schen gerade entgegengesetzten Resultate geführt haben; ich vermochte bei Muscheln, welche ich in dem Zustande erhielt, wie sie auf den Markt gebracht werden, — und auch *Bizio* haben gewiß keine andere Thiere als derartige zu Gebote gestanden, wenigstens sagt er davon nichts, daß man an möglichst lebenskräftigen Exemplaren experimentiren müsse, um gleiche Resultate wie er zu erhalten —, Glykogen nicht sicher nachzuweisen, und neuerdings finden meine negativen Glykogenbefunde bei Mollusken auch von anderer Seite ihre Bestätigung[3]). *Bernard*'s entgegenstehende Angaben veranlaßten mich damals aber auch ganz frisch eingefangene Mollusken auf Glykogen zu untersuchen, und bei diesen konnte ich sein Vorkommen thatsächlich constatiren. *Bizio* mag hieraus zugleich ersehen, daß ich *Bernard*'s Mittheilungen von Anfang an gründlich berücksichtigt habe, daß dieselben, was ihm vielleicht unbekannt ist, von mir sogar sehr ausführlich referirt sind[4]).

Ferner machte mich aber an den *Bizio*'schen Mittheilungen auch die Angabe irre, daß bei den Mollusken das Glykogen leicht in Milchsäure sich verwandeln soll, während doch bei den höheren Thieren die z. B. bei der Todtenstarre der Muskeln entstehende Milchsäure nicht aus dem Muskelglykogen hervorgeht, sondern anderen Ursprungs ist[5]), und schließlich fiel mir auch an dem *Bizio*'schen Berichte auf, daß darin jede Angabe über das Verhalten des Mollusken-Glykogens sowohl gegen Jod als auch gegen Diastase vollständig fehlte. Später[6]) hat mich *Bizio* allerdings belehrt, daß in einer seiner italienischen Abhandlungen sich Angaben hierüber finden; weshalb

---

[1]) *Krukenberg*, Ueber Reservestoffe, Vgl.-physiol. Studien an den Küsten der Adria. II. Abth. 1880. S. 58.

[2]) Späterhin habe ich auch noch andere Molluskenspecies (unter diesen Ostrea edulis und Mytilus edulis) auf nachweisbare Glykogenmenge vergebens untersucht.

[3]) *Landwehr, H. A.*, Unters. über das Mucin von Helix pomatia und ein neues Kohlenhydrat (Achrooglykogen) in der Weinbergsschnecke. Zeitschrift für physiol. Chemie. Bd. VI. 1881. S. 74—77.

Bourquelot, Em., Recherches relatives à l'action des sucs digestifs des Céphalopodes sur les matières amylacées. Compt. rend. T. 93. 1881. p. 978—980.

[4]) *Krukenberg*, l. c., S. 52—55.

[5]) Vgl. *Böhm, Rud.*, Ueber das Verhalten des Glykogens und der Milchsäure im Muskelfleisch mit besonderer Berücksichtigung der Todtenstarre. Arch. f. d. ges. Physiologie. Bd. 23. 1880. S. 44—68.

[6]) *Bizio, G.*, l. c.

diese wichtigsten Bemerkungen aber in dem französischen Auszuge, der mir früher allein zugänglich gewesen war, fortgelassen sind, vermag ich allerdings nicht einzusehen. Für die Jodreaction, auf welche es hier vor allem ankommt, können jedoch auch *Bizio*'s Auseinandersetzungen in dem italienischen Originale nicht genügen; denn in der Weise, daß man die befeuchtete Substanz Joddämpfen aussetzt, stellt kein geschickter Experimentator die Glykogenreaction an.

Es würde nutzlos sein, sich mit *Bizio* noch weiter zu streiten, denn wie es sich mit der Kohlenhydratanhäufung bei den Mollusken thatsächlich verhält, ist jetzt hinlänglich durchsichtig geworden. Ich habe auf den Nachweis eines eigenartigen Kohlenhydrates (Achrooglykogen) bei Helix pomatia[1]) hin — wo, wie ich gleichfalls bestätigt fand, im Winterschlafe das Glykogen fehlt —, meine früheren Untersuchungen wiederholt und gefunden, daß ein dem Achrooglykogen in seinen Eigenschaften gleichendes, sich vom Glykogen durch sein Verhalten gegen Jod unterscheidendes Kohlenhydrat sich auch in den Muscheln der Adria findet. Ich halte mit *Bernard* und *Chittenden* nun zwar weiter daran fest, daß auch echtes Glykogen (gewöhnlich aber nur in Spuren, nur unter gewissen günstigen Lebensbedingungen oder vielleicht auch in gewissen Entwicklungsstadien in größerer Menge) bei Mollusken vorkommt, wenn aber *Bizio* angibt bei Cardium edule bestünden 14% und bei der Auster 9% des trockenen Thieres aus echtem Glykogen, dann ist es mir ebenso sicher, daß von *Bizio* kein reines Glykogen, sondern ein anderes Kohlehydrat abgeschieden wurde, was auch ihm hoffentlich mit der Zeit klar werden wird, wenn er erst der Jodreaction eine größere Aufmerksamkeit als bisher geschenkt haben wird. Darin, daß ich — wegen der Schwierigkeiten (deren auch *Chittenden*[2]) bei der Abscheidung seines Glykogens, welches aller Wahrscheinlichkeit nach aber auch durch Achrooglykogen verunreinigt war, aus den Muskeln von Pecten irradians gedenkt), die sich der Entfernung des Eiweißes aus den wässrigen Auskochungen von Muscheln entgegenstellen — vermuthete, *Bizio* habe ein durch Eiweißstoffe verunreinigtes Präparat vor sich gehabt, ist von mir sicherlich gefehlt. Mir war bei jener kurzen Notiz nur darum zu thun, in Erfahrung zu bringen, ob Glykogen bei Mollusken vorkommt oder nicht, und wenn ich die von den meinigen abweichenden Befunde anderer Autoren damals auch unrichtig interpretirte, so wird der Kern der Sache davon doch nicht im Mindesten berührt. Ich kann nur lebhaft bedauern, daß *Bizio* sein anfängliches Versprechen[3]),

---

[1]) Vgl. *Landwehr, H. A.*, l. c.

[2]) *Chittenden, R. H.*, Ueber Glykogen und Glykocoll in dem Muskelgewebe des Pecten irradians. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 178. 1875. S. 267 u. 268.

[3]) *Bizio, J.*, Sur l'existence du glycogène dans les animaux invertébrés. Compt. rend. T. 62. 1866. p. 678.

er werde die Frage, ob das Kohlenhydrat im Körper der Lamellibranchiaten veritabeles Glykogen sei, zum Gegenstande neuer Untersuchungen machen, schlecht ausgeführt hat; denn sonst würde er, der 16 lange Jahre dem Kohlenhydrate der Lamellibranchiaten seine Arbeitskraft widmete, gewiß schon vor vielen Jahren zur Erkenntniß des richtigen Sachverhaltes gelangt sein, in deren Besitz wir uns gegenwärtig befinden.

Schließlich sei zur Richtigstellung der um das Glykogenvorkommen als solches jedenfalls sehr zweifelhaften Verdienste *Bizio*'s bemerkt, daß wenn derselbe sich für den Entdecker des Glykogens bei den Evertebraten hält[1]), er sich in einer Selbsttäuschung befindet. *Foster*'s Abhandlung über das Glykogenvorkommen bei Ascaris lumbricoïdes[2]) ist unzweifelhaft älteren Datums als die *Bizio*'schen Mittheilungen, welchen vielleicht auch noch der Glykogennachweis bei Aethalium septicum durch *Kühne*[3]) vorausgegangen ist. Uebrigens war es *Bizio* 1866[4]) noch selbst zweifelhaft, ob das aus Muscheln von ihm abgeschiedene Kohlenhydrat thatsächlich Glykogen war; erst in der zweiten Hälfte des Jahres 1867 sagt er[5]): „La substance amylacée, que j'ai découverte dans les animaux invertébrés est vraiment le glycogène, puisqu'elle en présente toutes les qualités", was ich mir erlaube, in Abrede zu stellen.

Möge *Bizio* aus dem Vorstehenden die Ueberzeugung gewinnen, daß ich mich nie ohne triftige Gründe auf das Feld der Polemik begebe, und daß ohne erneute Untersuchungen meine in vollem Maße berechtigten Einwände nicht von der Hand zu weisen sind.

---

[1]) *Bizio, G.*, Sopra il glicogeno negli animali invertebrati nuove indagini. Estr. dal Vol. VII, Serie V degli Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti. 1881.

[2]) *Foster, M.*, Proceed. of the r. Soc. January. 1866.

[3]) *Kühne, W.*, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Leipzig. 1866. S. 334.

[4]) In *Bizio*'s erster Mittheilung an die Pariser Akademie (Compt. rend. T. 62. 1866. S. 678) heißt es: „J'ai appelé glycogène la substance amylacée trouvée dans les Mollusques, parce qu'elle présente les caractères de ce corps, qu'elle en a les principales propriétés. Cependant je n'affirme rien, et le glycogène lui-même ne me semble pas suffisamment étudié: ce sera pour moi l'objet de nouvelles recherches".

[5]) *Bizio, J.*, Nouvelles recherches sur le glycogène, Compt rend. T. 65. 1867. p. 175.

Ueber das Helicorubin und die Leberpigmente von Helix pomatia.

Wer die orangerothe, mehr oder weniger gallertige Flüssigkeit im Darme der überwinternden Weinbergsschnecken einer spectroskopischen Prüfung unterwirft, wird nicht wenig überrascht sein, zwei Absorptionsstreifen zu begegnen, welche denen des Oxyhämoglobins sowohl ihrer verschiedenen Intensität als auch ihrer Lage nach täuschend ähnlich sind. *Sorby*[1]) ist bereits auf diese spectroskopische Uebereinstimmung aufmerksam geworden, und auf eine briefliche Aufforderung von Herrn Professor *Ray Lankester* hin entschloß ich mich, diesen so anziehenden Gegenstand experimentell weiter zu verfolgen.

Der rothe Farbstoff findet sich in der gallertigen, oft aber auch rein wässrigen Flüssigkeit zum größten Theile gelöst. Obgleich es mir nicht gelingen wollte, den Farbstoff durch Concentriren seiner Lösung in größeren Krystallen anschießen zu sehen, so glaube ich doch, daß ein Theil desselben auch in fester, in krystallisirter Form im Secrete vorhanden ist; denn mikroskopisch erkannte ich in der Flüssigkeit neben zelligen Elementen regelmäßig begrenzte dunkelrothe Täfelchen, welche ihrer Färbung nach zu schließen, aus demselben Farbstoffkörper bestanden, der dem filtrirten Verdauungssafte seine orangerothe Farbe verlieh. Ein ganz ähnliches krystallisirtes Pigment scheint *Hazay*[2])

[1]) *Sorby, H. C.*, Quart. Journ. of mikr. Science. Vol. XVI. 1876. p. 76.

[2]) *Hazay, J.*, Die Molluskenfauna von Budapest. III. Biologischer Theil. Malakozoïsche Blätter von *L. Pfeiffer*. N. F. Bd. IV. 1881. S. 197.

in der stark röthlich gefärbten Darmgallerte bei Unio tumidus beobachtet zu haben, bei welcher, wie er mikroskopisch feststellte, „die Färbung von unzähligen, in der Masse zerstreut befindlichen, kleineren und größeren rubinenfarbigen, durchscheinenden, gleichartigen Körperchen (Rubinenkörperchen) herrührt. Dieselben sind flach und haben eine gleiche, scharfspitzige Rhombusform; in einer einzigen Gallertmasse aber befanden sich abweichend lauter Formen, deren scharfe Spitzen abgestutzt waren. Unter jenen zeigten sich auch zwei besondere Zwillingsgebilde, an dem einen erschienen zwei Körperchen mit ihren stumpfen Spitzen, an dem andern mit einer ihrer scharfen Spitzen verwachsen."

Es würde sicherlich sehr merkwürdig sein, wenn das rothe Pigment im Verdauungssafte von Helix Hämoglobin oder auch nur ein Hämoglobinderivat sein würde; denn weder in der Hämolymphe noch in den Muskeln und Ganglien wurde bei diesem Gastropoden dieser Stoff aufgefunden. Ich widmete deshalb ganz besonders dieser Frage meine Aufmerksamkeit und glaube dieselbe auf folgendem Wege gelöst zu haben.

Gleich zu Beginn meiner spectroskopischen Untersuchungen am Verdauungssafte von Helix war mir aufgefallen, daß das Secret des einen Thieres die beiden Spectralbänder (Fig. 2, 1) außerordentlich scharf erkennen ließ, das eines andern dagegen sehr undeutlich oder gar nicht; ein negativer Befund war besonders dann zu constatiren, wenn der Verdauungssaft längere Zeit im offenen Gefäße an der Luft gestanden hatte. Weitere Versuche in dieser Richtung haben ergeben, daß die beiden Absorptionsbänder nur bei einer alkalischen Reaction des Verdauungssaftes mit voller Deutlichkeit hervortreten, daß sie bei einer neutralen Reaction desselben sehr verwaschen erscheinen und bei einer sauren Beschaffenheit des Verdauungssaftes überhaupt nicht vorhanden sind. Da bei Helix pomatia der normale Verdauungssaft für gewöhnlich sauer reagirt und wegen seines aus-

schließlichen Gehaltes an Helicopepsin in Hinblick auf seine eiweißverdauenden Eigenschaften nothwendig sauer reagiren muß,

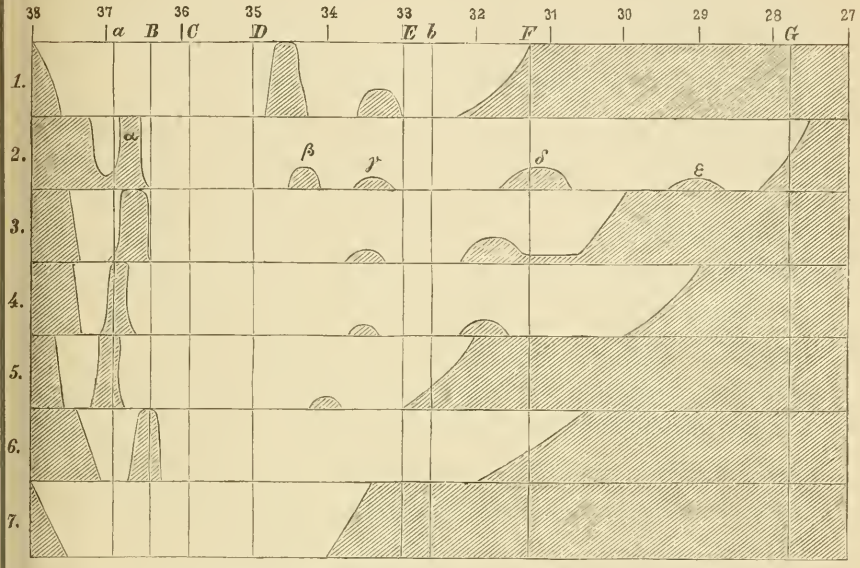


Fig. 2. Spectren des Verdauungssaftes und der Leberauszüge von Helix pomatia.

1. Der alkalische Verdauungssaft, dessen Spectrum sich nach Zusatz von Natronlauge oder Schwefelammonium unverändert zeigt.

2. Alkoholischer oder ätherischer Leberauszug bei Sonnenlicht untersucht. Band γ wird bei schwachem Concentrationsgrade nicht beobachtet, und inconstant im Auftreten sind die Streifen β, δ und ε.

3. Verdampfungsrückstand des alkoholischen Leberauszuges in Chloroform gelöst und bei directem Sonnenlichte spectroskopirt.

4. Verdampfungsrückstand des alkoholischen Leberauszuges in Olivenöl gelöst.

5. Schwefelkohlenstofflösung des Verdampfungsrückstandes vom alkoholischen Leberauszuge.

6. Alkoholischer Leberauszug mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade concentrirt.

7. Kalt oder warm angefertigter wässriger Auszug der Lebern (mit oder ohne Zusatz von wenig Natronlauge).

so werden ohne künstlichen Alkalizusatz die Bänder im Spectrum bei nicht dem Winterschlafe verfallenen Thieren wohl kaum oder nur ausnahmsweise gesehen werden. Wegen der normal sauren Reaction des Saftes ist es fernerhin gewiß auch nicht ohne Interesse, daß derselbe durch reichlichen Alkalizusatz keine Fäl-

lung erfährt, während ein geringer Säurezusatz darin einen starken Niederschlag hervorbringt.

Wendet man zum Alkalisiren des Secretes statt Soda oder Natronlauge Schwefelammonium an, so ist der Erfolg der nämliche: die beiden Absorptionsbänder werden sehr deutlich, und das Spectrum ändert sich nach Tagen nicht, selbst wenn viel Schwefelammonium hinzugefügt wurde. Hiermit ist unzweifelhaft dargethan, daß das rothe Pigment im Lebersecrete von Helix kein Hämoglobin sein kann; denn sonst hätte es durch Schwefelammonium sicher reducirt werden müssen. Aus dem Verhalten des rothen Farbstoffes geht zur Genüge hervor, daß derselbe ein eigenartiger, bislang noch gar nicht beobachteter oder nur sehr ungenügend bekannt gewordener Farbstoffkörper ist, den ich vorschlage, **Helicorubin** zu nennen. Noch mehr als an das Hämoglobin erinnert das Spectrum des Helicorubins an das des Turacins, von dem es aber auch darin auf's Bestimmteste abweicht, daß beim Ansäuern die beiden Bänder verschwinden.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade coagulirt der Darmsaft, und aus dem Verdampfungsrückstande zieht weder kalter oder siedender Alkohol noch Benzol, Chloroform, Aether, Terpentin- oder Olivenöl Farbstoff aus, wohl aber Wasser. Die wässrige Farbstofflösung ist jedoch, da vom Gerinnsel viel Pigment zurückgehalten wird, stets ausnehmend schwach tingirt, und nur selten gelingt es, einen wässrigen Auszug zu erhalten, der nach Zusatz eines Alkalis zwei Absorptionsstreifen erkennen läßt. Von diesen beiden Bändern liegt das erste stärkere (bei Zugrundelegung der Skala von Fig. 2) zwischen 34 und 34.5, das zweite zwischen 33 und 33.5. Die Lage des ersten Bandes ist demnach eine andere als die des ersten Streifens der alkalischen Helicorubinlösung, während die des zweiten Bandes in beiden Fällen ziemlich genau übereinstimmt.

Durch Essigsäure erfährt das Lebersecret gleichfalls eine

Fällung, die den meisten Farbstoff mit sich reißt, und die Flüssigkeit erlaubte wegen ihrer milchigen Beschaffenheit, welche durch Filtration nicht zu beseitigen war, keine spectroskopische Prüfung. Wird dem Essigsäure-Niederschlage viel Salzsäure zugesetzt, so geht derselbe zum größten Theile wieder in Lösung, aber auch das Spectrum dieser nur schwach gefärbten Flüssigkeit erwies sich bei beträchtlicher Schichtendicke untersucht, als frei von Absorptionsbändern; bis etwa 34 unserer Skala wurde das violette Ende des Spectrums von ihr ausgelöscht.

Es ist nicht nur wahrscheinlich, daß das Helicorubin auch im Verdauungssafte bei Lamellibranchiaten auftritt, sondern dasselbe läßt sich vermuthen von dem rothen Inhalte des Wassergefäßsystemes bei gewissen Holothurienformen (Cucumaria doliolum, Ophiactis virens)[1]). Ich hoffe, hierüber bald Gewisseres mittheilen zu können[2]).

Extrahirt man die Helix-Lebern mit Wasser, so bekommt

---

[1]) Cf. diese Studien. II. Reihe. I. Abth. 1882. S. 93—95.

[2]) In *K. B. Hofmann*'s Lehrbuch der Zoochemie (Wien. 1877. S. 195) finde ich einige, die Galle von Helix und anderen Mollusken betreffende Mittheilungen, von denen ich zwar nicht anzugeben vermag, ob dieselben hier zuerst niedergelegt oder ob sie das Referat von Untersuchungen eines andern Forschers sind. Es heißt daselbst: „Die sog. Galle von Helix, Limax, Zonites und Cyclostoma enthält wenigstens zwei, von den genauer untersuchten Gallenfarbstoffen der Vertebraten unterschiedene Pigmente: eines davon ohne Bandspectrum, eines dessen Spectrum zwei Absorptionsbänder zeigt. Das eine Band, sehr dunkel und wohlbegrenzt, liegt im Grün gegen Gelb hin (seine Mitte entspricht der Wellenlänge 564½ milliontel mm.), das andere, viel mattere, im blauen Ende des Grün (Mitte = 532 Wellenlänge). Die Bänder sind nur in schwach alkalischer Lösung sichtbar. Durch Kaliumpermanganat kann man sie verschwinden machen, durch reducirende Substanzen werden sie regenerirt.“ Worauf sich das Vorkommen des erst erwähnten Pigmentes gründen soll, ist mir unbekannt geblieben. Der andere Farbstoff ist unser Helicorubin. Die Lage seiner Spectralbänder ist sehr dürftig bezeichnet, die Angabe aber, daß dieselben nur in alkalischer Lösung sichtbar sind, vollkommen richtig.

man einen oder mehrere, vom Helicorubin in ihren Eigenschaften durchaus verschiedene Farbstoffe in Lösung. Nur wenn die Lebern von den stärkeren Ausführungsgängen, in denen sich immer Verdauungssaft angehäuft findet, nicht hinlänglich gesäubert sind, zeigt der alkalisirte wässrige Leberauszug die beiden Absorptionsbänder des Helicorubins. Von den rein präparirten Lebern erhält man mit Wasser niemals Auszüge, welche ein Absorptionsspectrum aufweisen, mag man dieselben mit Wasser kalt extrahiren oder mit Wasser auskochen: die durch Filtration schwer zu klärende, gelbbraune Flüssigkeit zeigt weder nach Säure- noch nach Alkalizusatz irgend ein deutliches Absorptionsband (Fig. 2, 7). Im Lebergewebe findet sich demnach das Helicorubin nicht präformirt vor. Durch Alkoholextraction bekommt man dagegen aus den Helixlebern mehrere Pigmente in Lösung. Die Art des Nachweises, daß nicht ein, sondern mehrere Pigmente den Lebern durch Alkohol entzogen werden, ist vielleicht nicht ohne Interesse.

Das Spectrum des gelben alkoholischen Auszuges der Helixlebern ist nicht immer ein und dasselbe. Die Abbildung (Fig. 2, 2) ist ein Gesammtausdruck für die Resultate mehrerer Versuche; denn während Band α in dem alkoholischen Auszuge regelmäßig zu beobachten ist, erscheint Band γ nur in stärker concentrirten Flüssigkeiten, und die Bänder β, δ und ε sind inconstant. Man erhält Lösungen, in welchen neben α nur β oder γ, nur δ und ε zu sehen sind, selten solche, in welchen mehrere oder alle diese Bänder gleichzeitig sich finden. Löst man den alkoholischen Verdampfungsrückstand in Aether, so behalten alle Bänder ihre ursprüngliche Lage bei; in Chloroform (Fig. 2, 3) oder Olivenöl (Fig. 2, 4) gelöst, verschieben sich nur die Bänder δ und ε, und bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff verändern auch die Bänder α und γ ihre Lage (Fig. 2, 5). Beim Ansäuern des alkoholischen Auszuges mit Essigsäure und nachherigen Concentriren

der Lösung auf dem Wasserbade — was deshalb nothwendig ist, weil die Flüssigkeit in Folge des Essigsäurezusatzes sehr an Färbung verliert —, liegt Band α der D-Linie näher als in der gewöhnlichen alkoholischen Lösung (Fig. 2, 6); von den übrigen Bändern vermochte ich jedoch keines in dieser Flüssigkeit mit hinreichender Deutlichkeit zu erkennen. Zur Sichtbarmachung der Bänder β, γ, δ und ε bedarf es immer schon der Verarbeitung eines reichlichen Materiales, und es war mir deshalb mit der erhaltenen Anzahl von Lebern nicht möglich, die Verschiebung jedes einzelnen Absorptionsstreifens bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel genau zu verfolgen. Doch aus dem Beobachteten läßt sich, wie mir scheint, der wirkliche Thatbestand sehr einfach ableiten. Band α und γ, welche, wenn die Leberextracte eine gesättigte Färbung besitzen, stets zusammen wahrgenommen werden, entsprechen unzweifelhaft einem einzigen Pigmente; ferner gehören die Streifen δ und ε einem andern einheitlichen gelben Pigmente an, welches spectroskopisch zugleich eine große Uebereinstimmung mit dem Lipochrin und Zoofulvin darbietet, und ein dritter eigenartiger Farbstoff verräth sich schließlich durch den Streifen β, welcher der inconstanteste von allen ist. Auch die Grünfärbung, welche der Verdampfungsrückstand des alkoholischen Auszuges der Helixlebern durch concentrirte Schwefelsäure wie durch starke Salpetersäure annimmt, weist außer dem spectroskopischen Verhalten der mit Alkohol, Chloroform und Olivenöl angefertigten Leberauszüge auf die Existenz eines dem Lipochrin ähnlichen Fettfarbstoffes in der Helixleber hin.

Ueber das Bonelleïn und seine Derivate.

Wegen des Interesses, das die dem pflanzlichen Chlorophyll äußerlich so ähnlichen grünen Farbstoffe von Thieren seit den Arbeiten von *K. Brandt*[1]), *Geddes*[2]) und *Entz*[3]) verdienen, entschloß ich mich, den grünen Farbstoff der Bonellia viridis, das Bonelleïn *Sorby*'s, auf seine chemischen Eigenschaften eingehender zu untersuchen als es bislang geschehen ist. Auf meinen Wunsch sandte mir Herr Dr. *C. de Marchesetti* aus Triest eine ansehnliche Menge von Bonellien, theils frisch in Alkohol conservirt, theils seit Jahren in Glycerin gelegen, mit welchen sich eine größere Anzahl von Versuchen ausführen ließ.

Für die weit verbreitete, in kaum einem neueren zoologischen Lehrbuche fehlende, aber durchaus falsche Vorstellung, „daß der von den Hautdrüsen der Bonellia secernirte Farbstoff Chlorophyll ist", hat man sich bei *Schmarda* zu bedanken. Damit die ganze Gehaltlosigkeit von *Schmarda*'s Schlusse Jedem klar wird, was, wie ich glaube, endlich an der Zeit ist, so gebe ich hier die diesbezügliche Stelle aus dessen Aufsatze über Bonellia[4]) wortgetreu wieder. Es heißt daselbst: „Mein Freund *J. Gottlieb* untersuchte den Farbstoff und theilte mir mit: «Die weingeistige Lösung des fraglichen Farbstoffes, wie sie durch längeres Aufbewahren der Thiere in Alkohol gewonnen wurde,

[1]) *Brandt, K.*, Ueber das Zusammenleben von Thieren und Algen. Verh. d. physiol. Gesellsch. zu Berlin. 1881—82. S. 22—26 und Biologisches Centralblatt. I. Jahrg. 1881. S. 524—527.

[2]) *Geddes, P.*, Further researches on animals containing chlorophyll. Nature. Vol. 25. Nr. 639. 26. Jan. 1882. p. 303—305.

[3]) *Entz, G.*, Ueber die Natur der Chlorophyllkörperchen niederer Thiere. Biolog. Centralbl. I. Jahrg. Nr. 21. 1882. S. 646—650.

[4]) *Schmarda, L.*, Zur Naturgeschichte der Adria. Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Classe. Bd. IV. Abth. II. 1852. S. 121.

zeigte bei schwachem durchgehenden Lichte eine grüne, bei intensiverer Beleuchtung eine braungrüne, bei reflectirtem Lichte eine blutrothe Farbe, welche Erscheinung eine alkoholische Lösung des gewöhnlichen Chlorophylls der frischen Blätter ebenfalls darbietet. Beim Verdampfen schied die Flüssigkeit Krystalle von Kochsalz und beim Eintrocknen im Wasserbade eine dunkle Masse aus. Dieser Rückstand mit rauchender Salzsäure behandelt, färbte selbe lebhaft smaragdgrün. Die saure Lösung schied, durch Wasser verdünnt, einen hellgrün gefärbten, flockigen Körper aus, behielt aber selbst nach langem Stehen eine blaßgrüne Färbung bei. Durch Marmor wurde sie entfärbt, und der gelöste Körper an den Wänden des Gefäßes als schwarzgrüne Masse abgesetzt. Diese war in Salzsäure, Vitriolöl, Kali, Aether und Weingeist mit prächtig grüner Farbe löslich. Die weingeistige Lösung wurde durch Bleizucker unter Bildung eines grasgrünen Niederschlages entfärbt. Ammoniakflüssigkeit löste den aus Salzsäure durch Marmor gefällten Körper mit brauner, kochende Essigsäure mit blaugrüner Farbe. Zwischen dem Verhalten der beschriebenen Farbstoffe und dem eines Gemenges von Chlorophyll der frischen und trocknen Blätter ist demnach kein Unterschied bemerkbar; die Identität beider Stoffe wird aber noch weiter dadurch bestätigt, daß das Chlorophyll der Bonellia wie das der Pflanzen Stickstoff enthält.»“ Mit Recht bemerkte schon *Lacaze-Duthiers*[1]) zu *Gottlieb*'s und *Schmarda*'s voreiliger Schlußfolgerung: „Il me paraît que ces resultats sont peut-être un peu exagérés, et que les caractères comparatifs ne sont pas suffisamment tranchés et bien connus pour conduire à une semblable conclusion.“ Wie ich im Folgenden ausführlicher darlegen werde, sind aber die vermeintlichen Ergebnisse *Gottlieb*'s nicht nur unzureichend, sondern sie sind zum größten Theile auch vollkommen unrichtig.

[1]) *de Lacaze-Duthiers, H.*, Recherches sur la Bonellie. Ann. d. scienc. nat. Zoologie. Sér. IV. T. X. 1858. p. 53.

Sorby[1]) war der Erste, welcher sichere experimentelle Anhaltspuncte für die Auffassung schuf, daß der grüne Bonelliafarbstoff etwas ganz anderes als Chlorophyll sei, und es ist lebhaft zu bedauern, daß eine Abhandlung von *Schenk*[2]), welche nur höchst oberflächliche neben grundverkehrten Versuchsresultaten enthält, den Einfluß der *Sorby*'schen Arbeit gewissermaßen dämpfen konnte. *Sorby* entwarf zuerst das Spectrum der alkoholischen Bonelleïnlösung, und er erkannte daran sechs Absorptionsbänder. Seine Befunde entsprachen aber insofern nicht dem richtigen Thatbestande, als *Sorby*'s erster Streifen (vom rothen Ende des Spectrums aus gerechnet) nicht existirt, und unser viertes schwaches Band (zwischen *D* und *E*) von ihm übersehen wurde. Die Einwirkung der Säuren auf das Bonelleïn richtig beobachtet und beschrieben zu haben, ist zum Theil auch sein Verdienst. *Schenk* dagegen, dessen Untersuchungen sich fast ausschließlich auf diese beiden Puncte beschränken, sah von den sechs Bändern nur vier, und was *Schenk* über das Verhalten der Säuren zum Bonelleïn sagt, möge man, nachdem man aus dem Folgenden den wahren Sachverhalt kennen gelernt, in dessen Aufsatze selbst nachlesen, denn für eine Erörterung an dieser Stelle eignen sich jene irrigen Angaben nicht.

Das Bonelleïnspectrum ist von mir[3]) zuerst genau entworfen; doch da die Beobachtungen seiner Zeit bei ungenügender Belichtung ausgeführt werden mußten, ließ sich die Lage der Streifen *A*, *a*, *B* und *C* im Sonnenspectrum nicht bestimmen, und ich bedauere sehr, daß ich mich zu ihrer Feststellung gerade einer Spectraltafel bediente[4]), auf welche dieselben falsch eingetragen

[1]) *Sorby, H. C.*, On the colouring matter of Bonellia viridis. Quart. journ. of microsc. science. Vol. XV. 1875. p. 166—172.

[2]) *Schenk, S. L.*, Der grüne Farbstoff von Bonellia viridis. Sonderabdr. a. d. Sitzber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Bd. 72. Abtheil. II. Oct.-Heft. 1875.

[3]) Vgl.-physiol. Studien, I. Reihe. II. Abth. 1880. Taf. I.

[4]) Ich benutzte die einer Arbeit von *Heynsius* und *Campbell* beigegebene Spectraltafel im Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. IV. 1871. Taf. VII.

und somit auch auf meiner damaligen Zeichnung nicht am richtigen Platze stehen. Verschiebt man diese vier Linien auf jener

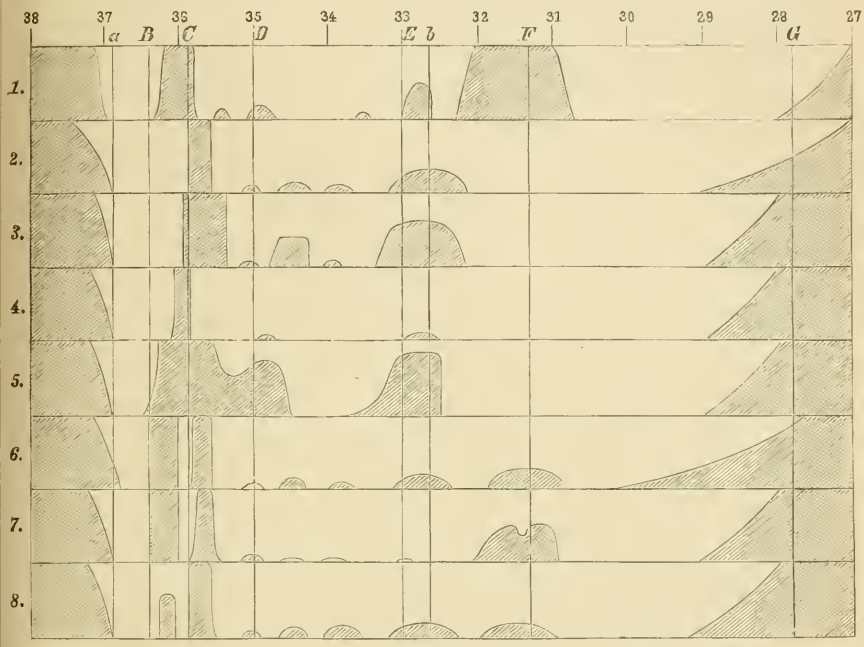


Fig. 3. Spectren des Bonelleïns und seiner Derivate.

1. Lösung des Bonelleïns in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Glycerin, Benzol, Chloroform, Terpentin- oder Olivenöl.

2. u. 3. Bonelleïnlösung mit verhältnißmäßig viel einer organischen (Milchsäure, Essigsäure) oder anorganischen (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) Säure versetzt (Spectrum des Bonellidins). Gezeichnet für verschiedene Concentrationen und verschiedene Stadien der Einwirkung.

4. Concentrirte Schwefelsäure nach Zusatz von wenig Bonelleïnlösung (Spectrum des Acidobonelleïns).

5. Dieselbe Flüssigkeit nach 24 Stunden. Das Spectrum ist bei größerer Schichtendicke entworfen, im übrigen aber unverändert geblieben.

6., 7. u. 8. Bonelleïnlösung mit geringen Mengen einer organischen oder anorganischen Säure versetzt. Verschiedene Stadien der Säureeinwirkung (Spectrum des Bonelleïns + Spectrum des Bonellidins).

Tafel um acht Theilstriche der Skala nach rechts, so erhält man jedoch das vollkommen richtige Spectrum des Bonelleïns (gelöst in Alkohol), wie es hier Fig. 3, 1 dargestellt ist.

Die Veränderungen, welche das Spectrum bei langem Aufbewahren der Bonelleïnlösungen ohne Abschluß des Lichtes und

der Luft erfährt, habe ich gleichfalls früher schon beschrieben[1]), und schließlich wurde auch von mir experimentell nachgewiesen[2]), daß das Bonelleïn bei Bonellia viridis keine analoge Function versieht wie das Chlorophyll in den Pflanzenblättern oder in Convoluta Schultzii; zu dem gleichen Resultate gelangte auch *Geddes*[3]).

Das Bonelleïn wird der Bonellia-Haut durch Alkohol leicht entzogen; in Chloroform, Benzol und in Essigäther ist es kaum weniger leicht löslich als in Alkohol, dagegen löst es sich schon schwieriger in Aether, Terpentin- und Olivenöl, und sehr schwer in Schwefelkohlenstoff. Die Bonelleïnlösungen sind sämmtlich schön grün gefärbt und zeichnen sich durch ihre blutrothe Fluorescenz aus, welche nur der Schwefelkohlenstofflösung zu fehlen scheint. Auch in Wasser ist das Bonelleïn nicht ganz unlöslich; nicht nur verträgt die alkoholische Lösung einen reichlichen Wasserzusatz, ohne daß sich der Farbstoff ausscheidet, sondern auch beim Auslaugen der Bonellien am besten mit kochendem Wasser wird der Farbstoff von diesem aufgenommen, und man erhält eine grüne Bonelleïn-haltige Lösung.

Das Spectrum einer Bonelleïnlösung in Aethyl- oder Amylalkohol, Glycerin, Benzol, Aether, Chloroform, Terpentin- oder Olivenöl zeigt 6 Absorptionsbänder (Fig. 3, 1); es ist unzweifelhaft das schönste Spectrum, welches an einem organischen Farbstoffe bislang gesehen wurde. Der erste Streifen ist der dunkelste von allen, auf diesen folgt, was den Grad der Verdunkelung anbelangt, der sechste, dann der fünfte, diesem der dritte, und am wenigsten deutlich sind das zweite und vierte Band. Trotzdem die 6 Bänder eine sehr verschiedene Dunkelheit besitzen, ist an keinem derselben eine Verschiebung bei Anwendung der letzt-

[1]) Vergl.-physiol. Studien. I. Reihe. III. Abth. 1880. S. 113 Anm. 1.

[2]) Vergl.-physiol. Studien. I. Reihe. I. Abth. 1880. S. 167—171.

[3]) *Geddes, P.,* Sur la chlorophylle animale et sur la physiologie des Planaires vertes. Arch. de zool. exp. et gén. T. VIII. 1880. p. 58.

genannten Lösungsmittel zu beobachten; alle Bänder bleiben genau an derselben Stelle des Spectrums stehen, wenn das Bonelleïn statt in Alkohol in irgend einer anderen von diesen Flüssigkeiten gelöst wird. Nur die Schwefelkohlenstofflösung weicht spectroskopisch von jenen Lösungen ab; in dieser sind die Bänder, und zwar sämmtliche, um genau 2 Theilstriche unserer Skala näher dem rothen Ende gelagert als in einer alkoholischen Bonelleïnlösung. Diese Befunde dürften sowohl beweisen, daß alle 6 Spectralbänder des Bonelleïns trotz ihres so unterschiedlichen Intensitätsgrades ein und dieselbe physikalische Ursache haben, als auch weiterhin zu dem Schlusse berechtigen, daß das Bonelleïn ein einheitlicher Farbstoffkörper und nicht etwa ein Farbstoffgemisch ist.

Weder die Farbe der Flüssigkeit noch ihr Spectrum zeigen sich verändert, wenn man in eine alkoholische oder wässrige Bonelleïnlösung $^1/_2$ Stunde lang Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure einleitet und bei saurer Reaction der Flüssigkeit ihr Spectrum rasch untersucht. Nach reichlichem Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak verändert sich das Spectrum der alkoholischen oder wässrigen Bonelleïnlösung ebenfalls nicht; nur die grüne Farbe der Flüssigkeit schlägt, besonders wenn viel Ammoniak zugesetzt wurde, ein wenig in's Gelbe um.

Bonelleïn in fester Form, wie es nach dem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zurückbleibt, war zwar durch schwache alkalische Lösungen (z. B. 2% Soda) schon in der Kälte zu lösen, von concentrirter Natronlauge wurde es aber nicht aufgenommen. Einer alkoholischen Bonelleïnlösung ließ sich auch viel Phenol, Gerbsäure, Acetaldehyd, Aceton, Borsäure, Oelsäure oder Benzoesäure zusetzen, ohne daß die Farbe und das Spectrum eine Veränderung erfuhren.

Völlig einflußlos sowohl auf die Bonelleïnlösungen als auf das Trockenpräparat sind fernerhin Schwefelammonium (wodurch die Bonelleïnlösung entsprechend der Färbung des Schwefelammo-

niums nur äußerlich den Farbenton wechselt), Kupfersulfat, Jod-Jodkaliumlösung und Wasserstoffsuperoxyd. In der Asche des durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade gereinigten und in fester Form erhaltenen Bonelleïns fanden sich höchst minimale Spuren von Eisen, etwas mehr Mangan, aber kein Kupfer[1]). Das Bonelleïn erwies sich beim Glühen mit Natronkalk und beim Verbrennen mit Natrium als stickstoffhaltig, beim Veraschen mit Soda und Salpeter als frei von Schwefel.

Einen sehr auffallenden Farbenwandel erfährt die Bonelleïnlösung nach Zusatz stärkerer Säuren (Salicylsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure, Essigsäure, Baldriansäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc. etc.). Fügt man der reinen alkoholischen Farbstofflösung verhältnißmäßig wenig von irgend einer dieser organischen oder anorganischen Säuren hinzu (die erforderliche Quantität richtet sich allein nach dem Grade der Acidität und ist völlig unabhängig von der chemischen Constitution der Säure), so schlägt die grüne Farbe der Lösung in eine violette um; die Flüssigkeit behält zwar ihre rothe Fluorescenz, das Spectrum zeigt nun aber nicht mehr 6 Absorptionsbänder, sondern 7 (Fig. 3, 6, 7 u. 8). Diese 7 Bänder entsprechen jedoch keineswegs einem einzigen Farbstoffkörper, sondern zweien. Einige der Bänder sind die des unveränderten Bonelleïns, andere die Streifen des violetten Farbstoffes, in welchen das Bonelleïn durch stärkere Säuren umgewandelt wird, und von dem wir eine reine Lösung bekommen, wenn wir mit dem Säurezusatz so lange fortfahren, bis das Spectrum nur noch 5 Absorptionsbänder erkennen läßt (Fig. 3, 2 u. 3). Der Farbstoff, welcher durch dieses

[1]) Ueber die Art des Nachweises vergl. meinen Aufsatz: „Mangan ohne nachweisbare Mengen von Eisen in den Concretionen aus dem *Bojanus*'schen Organe von Pinna squamosa". Untersuch. a. d. physiol. Inst. d. Univ. Heidelberg. Bd. II. 1878. S. 287—289.

Bandenspectrum charakterisirt wird, wollen wir fernerhin als **Bonellidin** bezeichnen; seine Löslichkeitsverhältnisse sind ziemlich die gleichen wie die des Bonelleïns, und auch er fluorescirt mit rother Farbe.

Ich habe in Fig. 3 versucht, durch eine Reihe von Spectren die ganz partiell vorschreitende Umwandlung des Bonelleïns in Bonellidin zu veranschaulichen. Die Lösung, welche Spectrum 6 zeigt, enthält annähernd gleiche Mengen von Bonelleïn und von Bonellidin; Spectrum 7 entspricht statt dessen einer Lösung, in welcher mehr Bonelleïn als Bonellidin vorhanden ist, und in dem Spectrum 8 treten die Bänder des Bonelleïns denen des Bonellidins gegenüber schon sehr zurück. Die Spectren 2 und 3 gehören, wie gesagt, dem reinen Bonellidin an; sie sind unter einander identisch und repräsentiren nur verschiedene Concentrationsgrade resp. verschiedene Schichtendicken der Lösung.

Beim Vergleich der Spectren 6, 7 und 8 mit den Spectren der reinen Bonelleïn- (Fig. 3, 1) und der reinen Bonellidinlösung (Fig. 3, 2 u. 3) erkennt man sofort, daß die 7 Bänder in den Spectren der ersteren Lösungen folgendermaßen zu deuten sind:

Band I = Band I des Bonelleïns.
„ II = „ I „ Bonellidins + Band II des Bonelleïns.
„ III = „ II „ „ + „ III „ „
„ IV = „ III „ „
„ V = „ IV „ „
„ VI = „ V „ „ + „ V „ „
„ VII = „ VI „ „ Bonelleïns.

Der Streifen IV des Bonelleïnspectrums ist zu schwach, um ohne besondere Cautelen sichtbar zu werden; in concentrirteren Lösungen fehlt jedoch auch dieser nicht, so daß das Spectrum alsdann nicht 7, sondern sogar 8 Absorptionsbänder aufweist.

Bemerkenswerth ist, wie lange sich die Spectren der Lösungen nach Säurezusatz constant erhalten. Nicht nur das Spec-

trum des Bonellidins verändert sich nicht bei wochenlanger Aufbewahrung der Flüssigkeit, sondern auch die Lösungen, welche ein Gemisch von Bonelleïn und Bonellidin enthalten, erleiden nur selten nach mehreren Tagen eine spectroskopisch wahrnehmbare Veränderung, indem das Bonelleïn in Bonellidin übergegangen ist.

Sowohl das 7- wie das 5-bänderige Spectrum, welche Bonelleïnlösungen nach Säurezusatz zeigen, sind bereits von *Sorby* beobachtet; aber da von ihm bei Beobachtung der sechs Bänder in der alkoholischen Bonelleïnlösung von vornherein in doppelter Weise gefehlt war, so blieben ihm die Beziehungen zwischen den drei Spectren unbekannt, und sein Versuch, die Bänder der sauren Lösungen auf die der rein alkoholischen zurückzuführen, mußte ein unglücklicher werden. Nach reichlicherem Säurezusatz, oder, richtiger gesagt, wenn man concentrirter Schwefelsäure wenig alkoholische Bonelleïnlösung zusetzt, gelangt noch ein anderes, bisher unbekannt gebliebenes Spectrum zur Beobachtung, welches nur drei Absorptionsbänder erkennen läßt (Fig. 3, 4 u. 5) und ein zweites Derivat des Bonelleïns charakterisirt, das **Acidobonelleïn.** Band II des Acidobonelleïns scheint dem Bande III des Bonelleïns und ebenso Band III des Acidobonelleïns dem Bande V des Bonelleïns der Lage nach zu gleichen. Eine Beziehung waltet zwischen diesen Bändern aber nicht ob, weil Band I des Acidobonelleïns eine andere Lage hat als Band I des Bonelleïns, und das fast ebenso intensive Bonelleïnband VI im Spectrum des Acidobonelleïns vollständig vermißt wird.

Die Acidobonelleïnlösungen sind blau gefärbt und von rother Fluorescenz war an ihnen nichts wahrzunehmen.

Schichtet man in einem Glascylinder eine alkoholische Bonelleïnlösung auf concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich erstere sehr rasch violett, während von der Schwefelsäure nur die der Bonelleïnlösung unmittelbar benachbarte Zone meist eine gelbe Farbe annimmt, in den übrigen Theilen aber farblos bleibt. In

den tieferen Schichten der Farbstofflösung verwandelt sich das Bonellidin bald in Acidobonelleïn, welche in Folge dessen blau erscheinen, und an den Stellen, wo sich der gelbe Gürtel der Schwefelsäureschicht mit dem blauen des Acidobonelleïns vereinigt, resultirt als Mischfarbe ein grüner Ton.

Wem die Eigenschaften der pflanzlichen Chlorophyllfarbstoffe bekannt sind, wird aus dem Verhalten des Bonelleïns den Säuren gegenüber leicht ermessen können, daß es sich hier um ein von jenen Farbstoffen chemisch sehr abweichendes grünes Pigment handelt. Dieses wird aber noch klarer werden, wenn ich hinzufüge, daß sich sowohl das Bonellidin wie das Acidobonelleïn einfach dadurch in Bonelleïn zurückverwandeln lassen, daß man die Säure durch ein Alkali neutralisirt. Selbst beim Abdampfen einer reinen Bonellidinlösung auf dem Wasserbade — zu welchem Versuche sich die Anwendung einer mit Essigsäure versetzten Lösung am meisten empfiehlt — wandelt sich, wenn alle Säure entwichen ist, ein Theil des Bonellidins wieder in Bonelleïn um; daneben entsteht aber zugleich ein intensiv gelber Farbstoffkörper, der außerordentlich leicht in Alkohol übergeht und sich deshalb auch bei raschem und umsichtigem Operiren durch Auflösen in Alkohol von dem Bonelleïn trennen und sehr rein erhalten läßt. Sein Spectrum ist frei von Absorptionsstreifen, und es scheint mir dies das nämliche gelbe Pigment zu sein, in welches, wie wir sogleich erfahren werden, das Bonelleïn durch Einwirkung von Chlor oder beim Kochen mit Salpetersäure übergeht.

Beim Erwärmen, selbst nach anhaltendem Sieden verändert sich das Spectrum des blauen Acidobonelleïns oder des violetten Bonellidins in essigsaurer, phosphorsaurer, salzsaurer, schwefligsaurer oder schwefelsaurer Lösung bei geeignetem Säurezusatz nicht, wohl aber beim Kochen mit Salpetersäure; in diesem Falle färben sich die Flüssigkeiten gelb und zeigen alsdann kein Absorptionsspectrum mehr. Ganz die nämliche Veränderung scheint

am Bonelleïn vor sich zu gehen, wenn es als solches der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt wird. Der gelbe Körper, in welchen das Bonelleïn sowohl durch heiße Salpetersäure als durch Chlor übergeführt wird, läßt sich weder durch Alkalien oder Metallsalze, noch durch Eindampfen seiner Lösungen in Bonelleïn zurückverwandeln. Etwas anders als das Bonelleïn verhalten sich das Bonellidin und das Acidobonelleïn dem Chlor gegenüber. Diese erfahren durch Chlor eine vollkommene Entfärbung. Unter dem Einflusse von schwefliger Säure geht das Bonelleïn nur in Bonellidin über; zu einem weitern Zersetzungsprocesse kommt es dabei aber nicht.

Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich eine alkoholische Bonelleïnlösung prächtig rothbraun, ein Gemisch von Bonelleïn und Bonellidin in Alkohol nimmt damit eine Mischfarbe von blutroth und violett an, und eine blaue acidobonelleïnhaltige alkoholische Flüssigkeit färbt sich mit Eisenchlorid grüngelb. Diese sehr auffälligen Farbenwechsel sind jedoch nicht der Ausdruck specifischer Reactionen, welche das Eisensalz mit den Lösungen des Bonelleïns und seiner Abkömmlinge eventuell geben könnte. Die spectroskopische Prüfung der mit Eisenchlorid versetzten Flüssigkeiten stellt das sofort außer Zweifel; denn die Absorptionsbänder sind nach dem Eisenchloridzusatz die nämlichen als zuvor. Daß das Eisenchlorid einen so bemerkbaren Einfluß auf die Färbung dieser Lösungen ausübt, beruht einfach darauf, daß Alkohol schon durch geringe Mengen jenes Salzes eine starke Gelbfärbung annimmt, daß eine alkoholische Eisenchloridlösung einen großen Theil der violetten Strahlen des Spectrums absorbirt, und daß so, indem sich diese Lichtabsorptionen mit denen des Bonelleïns resp. des Bonellidins oder des Acidobonelleïns combiniren, bei größerer Schichtendicke nur noch rothe resp. gelbe und grüne Strahlen des Spectrums von der Flüssigkeit unabsorbirt hindurch gelassen werden.

Untersuchung der Fleischextracte von Schlangen und Crocodilen.

Im Anschlusse an meine früheren Untersuchungen über die Bestandtheile der contractilen Gewebe[1]) theile ich einige Analysen mit, welche auf die Fleischextracte von Reptilien Bezug haben. Als Material zur Untersuchung der Reptilienmuskeln diente mir hauptsächlich das Fleisch von Python saebae (aus Ostindien), P. molurus (aus West-Afrika) und eines Alligators aus dem Missisippi. Das Fleisch war frisch getödteten Thieren entnommen und mir so rasch als möglich von Herrn *J. F. G. Umlauff* in Hamburg zugestellt, sodaß alles hier in gutem Zustande eintraf und sofort verarbeitet wurde.

Analysen von Schlangenfleisch wurden bisher noch nicht ausgeführt. Von Python saebae verwandte ich zur Abscheidung der organischen Bestandtheile aus den Fleischextracten 450 gr. und von Python molurus 300 gr. rein präparirter Skeletmuskeln. Die Muskeln von Python saebae unterschieden sich von denen bei P. molurus äußerlich sehr. Erstere waren blaß und sehr saftig (die 450 gr. hinterließen mit Wasser extrahirt 240 gr. Preßrückstand), letztere erschienen stark geröthet und waren viel trockener; von diesen (300 gr.) blieben nach dem Abpressen des wässrigen Auszuges 230 gr. zurück. Auch bei der weitern Verarbeitung der Fleischextracte machte sich ein Unterschied zwischen den beiden Schlangenarten insofern bemerklich, als bei P. saebae der neutrale Bleiacetatniederschlag leicht abfiltrirt werden konnte,

[1]) Cf. Vergl.-physiol. Studien. II. Reihe. I. Abth. 1882. S. 143, wo auch auf meine ausführliche Beschreibung der in Anwendung gebrachten Methoden verwiesen ist.

während bei P. molurus davon viel in's Filtrat überging, sodaß dieses erst auf Umwegen klar zu erhalten war.

Die Fleischextracte wurden nach der Methode mit den essigsauren Bleisalzen weiter verarbeitet. Aus den Muskeln von P. saebae gewann ich 1.01 gr. rein weißes und aschefreies Kreatin, aus dem Fleische von P. molurus 0.70 gr. Kreatin, welches nicht ganz so weiß wie das vorige Präparat, aber in ausnehmend großen Krystallen erhalten wurde und wie jenes durch keine anorganische Beimengungen verunreinigt war. Kreatinin wurde in den Muskeln beider Schlangen vermißt.

Im Fleische von P. saebae fehlten größere Inositmengen; soviel als zum mehrmaligen Gelingen der *Scherer*'schen Probe erforderlich war, wurde aber davon erhalten. Viel bedeutendere Quantitäten von Inosit gewann ich aus den Muskeln von P. molurus. Von Taurin machte sich mir in den Fleischextracten nichts bemerkbar, und Harnstoff fehlte gleichfalls, sowohl in den wässrigen Fleischextracten bei beiden Schlangenarten als in dem alkoholischen Auszuge, den ich aus einer zu diesem Zwecke besonders reservirten 150 gr. schweren Portion reinen Muskelfleisches von P. saebae angefertigt hatte. Mit demselben negativen Resultate wurden die warm bereiteten alkoholischen Extracte von 100 gr. Fleisch einer großen Elaphis quadrilineatus und von circa 50 gr. Tropidonotus natrix-Muskeln auf Harnstoff geprüft; beide Schlangen waren kurz vor Beginn der Untersuchung getödtet. Auch größere Harnsäuremengen fehlten in dem Fleische dieser Schlangen. Harnsäure war weder in den Muskeln und dem intermuskulären Bindegewebe direct, noch in dem geringen Rückstande, welchen 100 gr. Fleisch von Python molurus nach dem Verdauen durch Pepsin in saurer Lösung hinterließen, bei vorsichtiger Ausführung der Murexidprobe nachzuweisen. Von salpetersaurem Hypoxanthinsilber lieferten die Muskeln von Python molurus verhältnißmäßig mehr als die von P. saebae.

Ueber die chemischen Bestandtheile des Alligatorenfleisches liegen 3 Abhandlungen vor. Die älteste ist von *Schloßberger*[1]). In dessen Mittheilung ist angegeben, daß der wässrige filtrirte Auszug des Alligatorfleisches schon bei 30° *C.* gerinne. Ich vermag diese Angabe nicht zu bestätigen; denn der äußerst schwach saure, fast neutral reagirende Fleischsaft, den ich erhielt, trübte sich erst bei 52° *C.*, und bei 56—57° *C.* begann das Coagulum flockig auszufallen. Im Uebrigen ist *Schloßberger*'s Arbeit für uns ohne Belang. Eine zweite Notiz über das Alligatorfleisch ist von *Liebig*[2]); diese lautet: „In dem Fleische eines Alligators, welcher der Anatomie zu Gießen zukam, wurde eine große Anzahl kleiner weißer Nadeln wahrgenommen, die sich unter dem Mikroskope als Krystalle von Harnsäure zu erkennen gaben, was die nähere chemische Untersuchung bestätigte." Anknüpfend an einen ähnlichen Befund theilte fernerhin *Pagenstecher*[3]) die Resultate einer von *Carius* an den Muskeln eines Alligator sclerops ausgeführten Analyse mit, über welche ihm *Carius* Folgendes geschrieben hatte: „Der sorgfältig bereitete wässrige Auszug des Fleisches wurde nach Abscheidung des Eiweißes in gelinder Wärme zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dem in Alkohol unlöslichen Theile ließen sich leicht durch Auflösen in Wasser und Zusatz von wenig Salzsäure, Harnsäure und kleine Mengen von Xanthin abscheiden, wovon auch das letztere mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Aus dem in Alkohol löslichen Theile wurde nach Abdunsten des Alkohols durch Krystallisation aus wässriger Lösung zunächst eine sehr erhebliche Menge von fast völlig reinem Kreatinin erhalten;

[1]) *Schloßberger*, Chemische Untersuchung der Muskeln eines Alligators. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49. 1844. S. 341—346.

[2]) *Liebig*'s Jahresbericht der Chemie für 1849. Gießen. 1850. S. 531.

[3]) *Pagenstecher, H. A.*, Ueber Harnablagerungen bei Alligator sclerops und über Harnausscheidung im Allgemeinen. Heidelberger Jahrbücher der Literatur. Jahrg. 57. Hälfte I. 1864. S. 347—351.

die weitere Untersuchung zeigte, daß demselben sehr kleine Mengen von Leucin beigemengt waren. Die vom Kreatinin getrennte Mutterlauge enthielt noch Harnstoff, der als oxalsaurer Harnstoff abgeschieden und sicher erkannt werden konnte, obwohl seine Menge sehr gering war. — Auffallend ist die große Menge von Kreatinin, die das Fleisch enthielt. Sie beträgt nach ungefährer Bestimmung 0.15% des Fleisches."

Für mich war es von besonderem Werthe, festzustellen, ob die von *Liebig* und *Pagenstecher* in den Alligatormuskeln angetroffenen colossalen Harnsäuremengen ein normales oder ein pathologisches Vorkommen seien. An dem Fleische des Alligatorschwanzes, der mir zur Verfügung stand, fand sich selbst bei der mikroskopischen Untersuchung nichts, was für Harnsäure hätte gehalten werden können, und es gelang fernerhin weder durch Verdauen von circa 60 gr. des Fleisches durch Pepsin in 0.2%iger Salzsäure, noch aus dem eingedampften Fleischauszuge Harnsäure oder irgend eine Substanz abzuscheiden, welche die Murexidprobe gegeben hätte. Auch bei der directen Prüfung des intermuskulären Bindegewebes gab die Murexidreaction nur ein negatives Resultat. Ich glaube deshalb mit *Meissner*[1]) jetzt[2]) annehmen zu dürfen, daß beiden Forschern Fleisch von krankhaften Thieren vorgelegen hat, daß größere und direct nachweisbare Harnsäuremengen im Alligatorenfleische unter normalen Verhältnissen fehlen.

Sowohl aus dem, auf ein kleines Volum eingedickten alkoholischen Auszuge von 220 gr. der Muskeln als aus dem Verdampfungsrückstande des wässrigen Auszuges von 1050 gr. war

---

[1]) Zeitschr. f. rationelle Medicin. Bd. 31. 1868. S. 156.

[2]) Cf. *Krukenberg*, Untersuchung der Fleischextracte verschiedener Fische und Wirbellosen. Unters. a. d. physiol. Inst. d. Univ. Heidelberg. Bd. IV. 1881. S. 54 Anm. 1.

Harnstoff durch Salpetersäure nicht abzuscheiden[1]), und auch von Taurin machte sich nichts bemerkbar. Dagegen enthielten die Alligatormuskeln viel Kreatin, aber kein Kreatinin, wie *Carius* gefunden zu haben glaubte. Ich gewann aus 1050 gr. Fleisch — welche, nachdem sie 24 Stunden unter Thymolzusatz mit Wasser macerirt und eine Stunde bei 50° *C.* digerirt waren, einen 485 gr. schweren Preßrückstand hinterließen, — nicht weniger als 2.85 gr. Kreatin = 0,27 % des Fleisches. Das Kreatin war schwach röthlich gefärbt und auch nicht vollständig frei von anorganischen Stoffen; doch war der Aschenrückstand so äußerst gering, daß er das Gewicht nicht nennenswerth beeinflussen konnte. Von Inosit fand sich in den Muskeln wenig; seine Anwesenheit ließ sich nur durch die *Scherer*'sche Probe darthun, welche mit dem Präparate gut gelang. Außerdem lieferten mir die Muskeln 0.08 gr. salpetersaures Hypoxanthinsilber.

Von den allgemein sehr blassen Skeletmuskeln am Schwanztheile des Alligators, welche etwa die Farbe von Kalbfleisch haben, sticht durch ihre eigenthümliche Siegellackfärbung und durch ihr sehr intensives Roth (welches die Folge eines reichen Gehaltes an Hämoglobin ist) eine dünne Lage von Längsmuskeln ab, welche sich an den Neural- und Hämalfortsätzen der Wirbel befestigen und den daselbst ausgespannten Bändern fest anliegen. Die geringe Masse dieser Muskeln gestattete leider nicht, die Lösung der Frage in Angriff zu nehmen, ob dieselben einen von dem der blassen Skeletmuskeln qualitativ verschiedenen Fleischsaft liefern[2]).

[1]) Beiläufig sei bemerkt, daß ich, ebenso wie bei allen anderen, nicht den Selachiern zugetheilten Fischen, im Fleische von Ceratodus Forsteri keinen Harnstoff nachzuweisen vermochte. Zur Untersuchung diente mir nahezu ein Liter des Alkohols, in welchem zwei große Exemplare dieses Fisches aus Australien nach Braunschweig gelangt waren.

[2]) Ueber meine Untersuchungen der meerblauen und der rothen Muskeln von Luvarus imperialis vgl. diese Studien. I. Reihe. IV. Abtheil. 1881. S. 44—64.

Ich komme somit zu dem Ergebnisse, daß die Fleischextracte der Reptilien von denen der Vögel und Säuger, soviel sich gegenwärtig darüber Sicheres ermitteln läßt, nicht nennenswerth abweichen: ein Resultat, welches meine Untersuchungen des Fleischextractes von Testudo marginata[1]) bereits in Aussicht gestellt haben.

[1]) *Krukenberg*, Untersuchung der Fleischextracte etc. L. c., S. 53 u. 54.

Kleinere Mittheilungen.

1. Ueber das Blut und die Lymphe von Arenicola piscatorum.

Durch gütige Vermittlung von Herrn Präparator *A. Zietz* erhielt ich aus Kiel mehrere lebende Arenicola piscatorum: eine für mich sehr erwünschte Sendung, denn, wie ich bereits früher hervorgehoben habe, ist für Untersuchungen über das Blut und die Lymphe der Anneliden gewiß kein anderer, in unseren Breiten leichter zugängiger Wurm so sehr geeignet als wie gerade dieser.

Eine bereits sehr alte Angabe von *Hünefeld*[1]), daß das hämoglobinhaltige Blut von Lumbricus nicht spontan gerinnt, trotzdem es wie das anderer Anneliden (Eunice, Nereïs[2])) farblose Blutkörperchen enthält[3]), habe ich schon bei Anfang meiner Untersuchungen über die Körpersäfte der Evertebraten bestätigt gefunden; aber da die aus Lumbricus gewonnene Blutmenge nur sehr wenige Tropfen betrug, mußte mir daran gelegen sein, von einem ähnlichen Wurme eine größere Quantität zu erhalten, um diesen vergleichend-physiologisch immerhin wichtigen Punct außer allen Zweifel zu stellen. Diese Lücke, welche meine früheren Untersuchungen[4]) gelassen haben, sollen nun die im Folgenden mitgetheilten Versuche an Arenicola piscatorum ausfüllen, bei welchem Wurme eine scharfe Trennung zwischen dem rothen hämoglobinhaltigen Blute und einer gelblichen bis orangefarbigen Lymphe existirt, welche letztere, wie die spectroskopische Prüfung ergab, völlig frei von Hämoglobin ist.

---

[1]) *Hünefeld, F. L.*, Ueber das Blut der Regenwürmer. Journ. f. pract. Chem. Bd. 16. 1839. S. 152—155.

[2]) Vgl. *Blomfield, J. E.* and *Bourne, A. G.*, Occurence in the red vascular fluid of Chaetopods. Quart. Journ. of mikr. Science. Vol. 21. 1881. p. 500—501.

[3]) Vgl. *Ray Lankester, E.*, The red vascular fluid of the Earthworm a corpusculated fluid. Quart. Journ. of mikr. Science. Vol. 18. 1878. p. 68—73.

[4]) *Krukenberg*, Zur vergl. Physiologie der Lymphe, der Hydro- und Hämolymphe. Vgl.-physiol. Studien. II. Reihe. I. Abth. 1882. S. 87—138.

—, Ueber die Hydrophilus-Lymphe und über die Hämolymphe von Planorbis, Lymnaeus und Paludina. Verhandl. d. naturh.-medic. Vereins zu Heidelberg. N. F. Bd. III. 1881. S. 79—88.

Oeffnet man durch einen Schnitt bei Arenicola den Hautmuskelschlauch, ohne einen der größeren Gefäßstämme zu verletzen, so fließt die reine Lymphe ab, welche an der Luft bald flockig gerinnt und ein der Lymphe entsprechend gefärbtes Serum liefert, das von dem Gerinnsel durch Filtration leicht zu trennen ist. Wird alsdann der größte Theil der Leibeshöhle durch Erweiterung des Schnittes bloß gelegt, so läßt sich die lymphatische Flüssigkeit, ohne daß ein größeres Blutgefäß verletzt wird, aus derselben ziemlich vollständig entfernen, so vollständig jedenfalls, daß es möglich wird, bei nachherigem vorsichtigen Anschneiden der Blutgefäße mehrere Tropfen Blut zu gewinnen, die durch Lymphe nicht verunreinigt sind. Das auf diese Art rein erhaltene Blut gerinnt nicht; nur wenn Lymphe hinzugetreten ist, tritt eine spontane Gerinnung an demselben ein.

Obgleich sich in dem Blute nach Alkoholzusatz ein starkes flockiges Eiweißgerinnsel ausschied, so trübte sich dasselbe aber auch beim Sättigen mit Magnesiumsulfat nur sehr wenig. Von Paraglobulin könnten demnach nur Spuren darin vorhanden gewesen sein. Auch Serumalbumin fehlte im Blute; denn beim Erwärmen bis zur Siedentemperatur gerann dasselbe nicht, und nur bei 58° *C.* ging an ihm eine Veränderung vor, indem es seine schöne rothe Farbe verlor und hämatinfarbig wurde. Was von größeren Eiweißmengen im Arenicolablute vorhanden war, muß, da auch nach reichlichem Wasserzusatz keine Trübung entstand, an Alkali gebunden gewesen sein, und ich bedaure sehr, daß der Mangel an Material mir nicht erlaubte, weitere auf diesen Punct gerichtete Versuche auszuführen.

Das lymphatische Serum verhielt sich etwas anders als das Blut. Beim Sättigen mit Magnesiumsulfat schied sich darin ein Eiweißstoff aus, der abfiltrirt werden konnte und durch Behandeln mit 10%iger Kochsalzlösung wieder zu lösen war. Auf Zusatz von wenig Natronlauge oder von Essigsäure entstand in der Lymphe ebenfalls ein Eiweißniederschlag; der durch Essigsäure hervorgerufene war in einem Ueberschuß der Säure löslich. Kaum bemerklich war hingegen die schwache Fällung, die beim Verdünnen der Lymphe mit Wasser eintrat, und ebenso dürftig war die Trübung, welche sich bei successivem Erwärmen der Lymphe bis zum Sieden in den 70ger Graden ausbildete. Hiernach zu urtheilen, dürften, wie auch aus dem Verhalten der Lymphe gegen Magnesiumsulfat hervorzugehen scheint, geringe Quantitäten von Paraglobulin in der Flüssigkeit allerdings vorhanden gewesen sein; aber die größte Menge des Eiweißes mußte sich in der ziemlich stark alkalisch reagirenden Lymphe ebenso wie im Blute doch in einem uncoagulirbaren Zustande befunden haben.

Gleicht die nur farblose Körperchen führende Arenicolalymphe durch ihre spontane Gerinnungsfähigkeit sowohl der Hämolymphe der Crustaceen und Mollusken als auch den künstlich bereiteten Auszügen von Lymph-

zellen höherer Thiere[1]), so weist anderseits das Blut der Arenicola Verhältnisse auf, wie solche jüngst von *Tiegel*[2]) am Schlangenblute aufgefunden wurden. Nach meinen Erfahrungen an anderen Würmern zweifle ich nicht, daß die von mir an Arenicola erhaltenen Resultate nur für hungernde Thiere Gültigkeit besitzen, daß wenn man an den frisch eingefangenen Würmern statt an solchen, die sich tagelang auf der Reise befunden haben, experimentiren wird, sicher coagulirendes Eiweiß in Blut und Lymphe, voraussichtlich sogar reichliche Mengen davon nachzuweisen im Stande sein wird. Es schien mir allein von Werth, auf die Uebereinstimmung, welche einerseits in Betreff der Gerinnungserscheinungen zwischen der Lymphe von Arenicola und dem Blute der Vertebraten und anderseits, was das Verschwinden des coagulabeln Eiweißes im Hungerzustande anbelangt, zwischen dem Blute dieses Wurmes und dem weit höher organisirter Formen besteht, aufmerksam zu machen. Die eingehende Behandlung der an diese Thatsachen sich knüpfenden Fragen muß allerdings den Interessenten an den nordischen Gestaden überlassen bleiben.

2. Ueber die chemische Beschaffenheit der Eierschalen von Mustelus lævis und Tropidonotus natrix. (Hierzu Taf. II, Fig. 5.)

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse von dem chemischen Baue der Eierschalen von Wirbelthieren und als Ergänzung meiner früheren Abhandlungen[3]) über die chemische Beschaffenheit dieser Gebilde bei Scyllium canicula und Myliobatis aquila theile ich im Folgenden die Resultate meiner Untersuchungen an den Eierhüllen von Mustelus lævis und Tropidonotus natrix mit.

Die hornartigen Schalenhäute von Mustelis lævis *Müll.* wurden mir durch Herrn Dr. *Ed. Græffe* aus Triest freundlichst zugestellt. Bei diesem Haifische liegt jeder Dotter anfangs in einer feinen durchsichtigen Eihülle, die mit der fortschreitenden Entwicklung des Embryos schwindet und sich gänzlich auflösen soll, sodaß dann die fötale Placenta an die Wandung des Fruchthälters sich anlegen und in Gefäßverbindung mit diesem treten kann.

Die getrockneten Eihüllen sind dunkelbraun und verhalten sich roh oder gekocht den Verdauungssäften gegenüber nicht sichtlich verschieden. In Pepsinflüssigkeiten erweichen sie zu einer zähen, schleimartigen Masse, die beim Schütteln leicht auseinander geht, und von der nach mehrstündiger

[1]) Vgl. *L. Wooldridge*, Zur Chemie der Blutkörperchen. Arch. f. Anat. u. Physiol. 1881. Physiol. Abth. S. 387—411.

[2]) *Tiegel, E.*, Notizen über das Schlangenblut. Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 23. 1880. S. 278—282.

[3]) *Krukenberg*, Ueber die Verschiedenheit des organischen Substrates der Eierschalen von Wirbelthieren. Vgl.-physiol. Studien. II. Reihe. I. Abth. 1882. S. 62—70.

Einwirkung des Enzymes nur wenige Flocken übrig bleiben. Ganz ähnlich ist ihr Zerfall in sauren (0.2% Salicylsäure), neutralen oder alkalischen (2% Soda) Trypsinlösungen; auch in diesen erweichen sie zu einem durchsichtigen Schleime, der beim Schütteln sich zertheilt.

Aber nicht nur bei der Einwirkung der eiweißverdauenden Enzyme auf die Mustelus-Eierhäute geben sich Verschiedenheiten zwischen ihnen und den analogen Bildungen bei Scyllium und Myliobatis zu erkennen, sondern auch in dem Verhalten gegen kalte verdünnte Natronlauge. Während sich in dieser die Scyllium- und Myliobatis-Eierschalen innerhalb 3—4 Stunden vollständig lösen, haben sich die Mustelus-Eierhüllen darin selbst nach 24 Stunden noch nicht verflüssigt, sondern es tritt an ihnen, ganz ähnlich wie an den Schalenhäuten des Hühnereies, eine schleimige Quellung ein, wobei sich die Natronlauge braungelb färbt.

Die etwa 30 gr. betragende Menge, welche ich von den Mustelus-Eierhüllen erhalten hatte, war zu gering, um deren Zersetzungsproducte durch verdünnte kochende Schwefelsäure mit Sicherheit bestimmen zu können. Nur soviel kann ich darüber aussagen, daß sich nach 6stündigem Kochen mit der verdünnten Säure (1 auf 4 Vol. Wasser) Leucin neben einem Körper gebildet hatte, der nach seinen Eigenschaften Glykocoll sein mußte, daß aber weder mikroskopisch noch durch die *Piria*'sche Probe nachweisbare Quantitäten von Tyrosin aus dem Zersetzungsproducte abzuscheiden waren. Daß bei Einwirkung kochender Schwefelsäure auf die Schalen von Tyrosin gar nichts gebildet wird, ist mir unwahrscheinlich; es wird voraussichtlich nur relativ wenig davon entstehen.

Unterwirft man eine Eierschale von Tropidonotus natrix der mikroskopischen Prüfung, zu welcher sich deren innerste zarte Lamelle ganz vorzüglich eignet, so wird man das Resultat von *Hilger*'s chemischer Untersuchung[1]), dergemäß jene „Substanz unbedingt dem Elastin am nächsten steht", auch histologisch bewahrheitet finden. Unter dem Mikroskope erinnern dieselben sowohl durch ihre starke Lichtbrechung, durch den welligen Verlauf, durch das hirtenstabförmige Umbiegen der abgerissenen Enden, durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte wie concentrirte Natronlauge und Essigsäure, sowie durch die starke Tinction, welche sie durch Anilinblau erfahren, an elastische Fasern. Eine Doppelbrechung konnte an den Fasern des in Wasser untersuchten Präparates nicht nachgewiesen werden. Als Besonderheiten zeigte das mikroskopische Bild nur keulenförmige Anschwellungen (Taf. II, Fig. 5 a), welche besonders an den Stellen gesehen werden, wo einzelne Fasern zu enden scheinen; in diesen Verdickungen markiren sich durch ein abweichendes Lichtbrechungsvermögen

[1]) Cf. *Krukenberg*, l. c., S. 68.

nicht selten rundliche Einschlüsse, welche sicherlich mit mehr Recht für Vacuolen als für Kernbildungen anzusprechen sein werden.

Es ist gewiß nicht wenig erfreulich, wenn zwei so grundverschiedene Methoden der Untersuchung ein und dasselbe Ergebniß zur Folge haben. Aber *Hilger* bemerkte schon zu seinem Resultate, daß die Widerstandsfähigkeit der Tropidonotus-Eierhüllen gegen concentrirte Kalilauge bei dem sog. Elastin nicht vorliege, und für eine weit größere Resistenz des ersteren Gewebes, welche verbieten dürfte, dasselbe mit dem Elastin zu identificiren, kann ich eine fernere und, wie ich glaube, noch schlagendere Thatsache, als sie *Hilger* vorgebracht hat, geltend machen.

Die Eierschalen erweisen sich nämlich auch als außerordentlich widerstandsfähig den eiweißverdauenden Enzymen gegenüber. Nachdem die Gewebe (sowohl die äußere derbe als auch die innere zarte Haut), gekocht wie ungekocht, zwei Tage lang bei 40° *C.* der Einwirkung von kräftigst wirksamen Pepsin- und Trypsinlösungen ausgesetzt gewesen waren, erschienen sie äußerlich noch unverändert, und an der inneren Haut, welche nach 24 stündiger Einwirkung des Trypsins — also während einer Zeit, in welcher echtes elastisches Gewebe wennschon nicht vollständig verdaut, so doch energisch hätte angegriffen sein müssen — mikroskopisch besichtigt wurde, unterschieden sich die Fasern in nicht bemerkbarer Weise von den in Alkohol frisch conservirten; die Lichtbrechung wie Consistenz der Fasern war nach der Behandlung mit Trypsin die nämliche wie zuvor, und ein Zweifel blieb nur darüber bestehen, ob nicht die Zwischensubstanz eine geringe Veränderung durch das Enzym erfahren hatte.

Nach tagelanger Einwirkung von stärkerer Natronlauge zeigen die Fasern eine eigenthümliche Veränderung; es scheint, als ob in ihrem Innern eine Vacuolenbildung sich vollzogen hat, die sich in sehr regelmäßigen Abständen (durch Ansammlung eines oder mehrerer, sich nach beiden Seiten von einer größeren Pore successiv an Umfang vermindernden rundlichen Bläschen oder mehr eckiger, an welchen keilförmige Formen die Zusammengehörigkeit einer größeren Anzahl der Lufträume bekunden) zu erkennen gibt (Taf. II, Fig. 5 b). Auch wenn in dem Wasser, mit dem die Fasern übergossen wurden, Fäulniß eingetreten ist, griff an diesen eine innere Vacuolenbildung Platz (Tag II, Fig. 3 c).

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 Vol.) blähen sich die gelblichen Tropidonotus-Eierschalen rasch und sehr bedeutend auf, färben sich rothbraun und geben schließlich eine rothbraune Flüssigkeit, in welcher nach mehreren Stunden fortgesetzten Kochens besonders viel Glycin enthalten zu sein scheint; ferner wurde daraus Leucin abgeschieden, Tyrosin war dagegen weder mikroskopisch noch durch die *Piria*'sche Probe nachzuweisen. Neben diesen Stoffen entsteht aus den Schalenhäuten unter der

Einwirkung kochender Schwefelsäure eine in Wasser lösliche, in absolutem Alkohol aber unlösliche Substanz, welche Kupfersulfat in alkalischer Lösung nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei längerem Stehen in der Kälte desoxydirt. Auf die nämliche Weise erhielt ich in sehr reichlicher Menge diesen Körper, welcher wahrscheinlich nichts anderes als Traubenzucker ist, aus abgeworfenen Schlangenhäuten (Elaphis quadrilineatus); schon *S. de Luca* hat hier auf dessen Bildung aufmerksam gemacht und sein Entstehen auf die Präexistenz von Cellulose in der Schlangenhaut bezogen, ohne aber weitere Beweise für diese Annahme zu liefern.

---

3. Das Gorgonidenroth und kritische Bemerkungen zu *Merejkowski*'s angeblichen Entdeckungen des Zoonerythrins bei wirbellosen Thieren.

In einer außerordentlich oberflächlichen Abhandlung werden von *Merejkowski*[1]) die in ihren Eigenschaften verschiedenartigsten rothen Evertebratenfarbstoffe ohne jedweden Grund zusammengeworfen und als identisch mit dem Zoonerythrin erklärt.

Ich halte es für überflüssig, an der Hand der Resultate von *Moseley, Ray Lankester* und von mir *Merejkowski*'s rein willkürlichen Annahmen für Comatula, Astropecten, Echinus, Maja, Lima, Cardium etc. zu widerlegen, und beschränke mich hier lediglich darauf, nachzuweisen, daß der rothe Farbstoff von Gorgonia verrucosa kein Zoonerythrin ist. Ich gelangte in den Besitz einer größeren Quantität eines gesättigt rothen Extractes von dieser Gorgonenspecies durch Herrn Professor Dr. *G. von Koch*, der mir dasselbe aus Neapel mitgebracht hatte.

In vielfacher Beziehung ähnelt — denn von einer vollkommenen Uebereinstimmung kann auch hier meist nicht die Rede sein — allerdings das Gorgonenroth sehr dem Zoonerythrin. So ist es trocken oder in alkoholischer Lösung nicht weniger lichtempfindlich als letzteres; wie dieses löst es sich außer in Alkohol auch in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, fetten wie ätherischen Oelen, und die Spectren aller dieser Lösungen, welche bei dickerer Schicht nur rothe und einen Theil der gelben Strahlen durchlassen, sind gleichfalls frei von Absorptionsstreifen. Durch Wasserstoffsuperoxyd wurde das Gorgonenroth bis auf einen gelblichen Ton gebleicht, und es erwies sich als frei von Eisen, Kupfer, Mangan wie von Schwefel; Stickstoff aber blieb in dem Farbstoffe trotz wiederholten Reinigens mittelst Alkohol und Aether, durch Glühen mit Natronkalk nachweisbar. Auch in alkalischen Flüssigkeiten löste sich das Pigment mit dunkelrothbrauner Farbe (ähnlich der Tinctura rhei aquosa), welche beim Ueber-

[1]) *de Merejkowski, C.*, Sur la tétronérythrine dans le règne animal et sur son rôle physiologique. Compt. rend. T. 93. 1881. p. 1029—1032.

neutralisiren mit Essigsäure mehr in's Gelbbraune überging und durch Zusatz von Kupfersulfat nicht verändert wurde (Unterschied von Zoorubin). Als die essigsaure Lösung auf concentrirte Schwefelsäure geschichtet wurde, bildete sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten zuerst ein schmutzig violetter Gürtel, der später mehr braunschwarz wurde.

Von kalter verdünnter Salpetersäure, von kochender Salzsäure oder Natronlauge wird das Gorgonenroth nicht oder nur sehr langsam angegriffen; mit kalter concentrirter Salpetersäure längere Zeit in Berührung wird es gelblich, und beim Kochen mit der Säure zersetzt sich das Pigment, die Säure gelb färbend.

Vom Zoonerythrin unterscheidet sich der Gorgonenfarbstoff hauptsächlich durch die Farbe seiner Lösungen und dadurch, daß er mit concentrirter kalter Schwefelsäure nicht blau, sondern braun wird. Seine orangefarbige alkoholische Lösung spielt, verglichen mit einer reinen alkoholischen Zoonerythrinlösung, mehr in's Gelbbraune als in's Rothe; in Terpentinöl löst sich das Gorgonenroth mit gelbbrauner und — hierin vom Zoonerythrin auffallend differirend — in Schwefelkohlenstoff mit orangerother Farbe.

Wie verfehlt *Merejkowski*'s ganze Idee ist, habe ich schon in meinen „Grundzügen einer vergleichenden Physiologie" dargelegt, zu welcher Auseinandersetzung ich nur zu bemerken habe, daß Seite 51 Zeile 2 v. o. statt „desoxydirt" „zersetzt" zu lesen ist.

Als leicht erkennbare und durch Reactionen genau zu charakterisirende Dinge sind die Farbstoffe die besten Wegweiser in dem Chaos von Stoffmetamorphosen eines lebenden Körpers. Diesen unschätzbaren Werth werden dieselben aber nur dann bieten, wenn man mit aller Strenge ihre wissenschaftliche Bearbeitung betreibt, bei den Schlüssen, zu welchen ihr vergesellschaftetes Vorkommen oder ihre chemischen Eigenschaften zwingen, sich lediglich von den Ergebnissen der Untersuchung und nicht, wie z. B. *Merejkowski*, von willkürlichen, ganz unbegründeten Annahmen leiten läßt.

Erklärung der Tafeln.

Tafel I

findet, insofern die Bezeichnungen auf derselben für ein Verständniß unzureichend bleiben mußten, durch den resumirenden Abschnitt auf Seite 39 bis 42 ihre Erklärung.

Tafel II.

Fig. 1. Querschnitt durch die hell kobaltblau erscheinende Spitze eines Federastes von Irena puella. *Hartnack* VII, Oc. III.

a = Kittsubstanz.

b = Markzellen.

c = Schicht schwarzen Pigmentes.

Fig. 2. Flächenansicht derselben Federstelle. Rosettenförmige Anordnung der mit Luft gefüllten Markzellen.

a = Kittsubstanzleisten.

Fig. 3. Flächenansicht einer andern blauen Federspitze von Irena puella, wo die Markzellen regelmäßigere Reihen bilden.

a = die den Kanten zunächst gelegenen größten Porenräume des Markes.

Fig. 4. Stück eines Strahles der gelben glasartigen Federn von Diphyllodes magnifica.

a = Markzellenreihe.

b = Rinde.

Fig. 5. Pseudoelastische Fasern aus der Eihülle von Tropidonotus natrix.

a = keulenförmige Anschwellungen der Enden.

b = durch tagelanges Maceriren mit Natronlauge veränderte Fasern.

c = durch Fäulniß veränderte Fasern.

Tafel III

stellt die im Texte (S. 1—58) erörterten Spectra dar, deren Bedeutung durch die Bezeichnung auf der Tafel erklärt wird. Die Zeichnungen beginnen überall erst hinter der *Fraunhofer*'schen Linie *D*, da in dem Roth und Gelb von *a* bis *E* keine Absorptionsstreifen vorhanden waren.

Geschlossen am 28. März 1882.

Inhalt der zweiten Abtheilung.

Seite.

Die Farbstoffe der Federn. Dritte Mittheilung 1
Die Federfarbstoffe der Paradiseïden 1
Das Zustandekommen der Blaufärbung an den nackten Kopfstellen des Casuars und den Federn von Irena puella 14
Ueber das Picofulvin, das gelbe Pigment in den grünen Federn von Picus (Gecinus) viridis 19
Ueber die Färbungen der Vogelhaut 24
Die Federfarbstoffe der Psittaciden 29
Nachträgliches über die Federfarbstoffe der Musophagiden . . . 36
Rückblick 39
Die Hautfarbstoffe der Amphibien. Erste Mittheilung 43
Die gelben Pigmente der einheimischen Batrachier und die orangefarbigen der Salamandrinen 43
Die Farbstoffe in der Reptilienhaut. Erste Mittheilung 50
Die gelben Pigmente der Schlangen und Lacertiden 50
Die Pigmente der Fischhaut. Erste Mittheilung 55
Rechtfertigung meiner Einwände gegen *Bizio*'s vermeintliche Glykogennachweise bei wirbellosen Thieren 59
Ueber das Helicorubin und die Leberpigmente von Helix pomatia 63
Ueber das Bonelleïn und seine Derivate 70
Untersuchungen der Fleischextracte von Schlangen und Crocodilen 81
Kleinere Mittheilungen 87
1. Ueber das Blut und die Lymphe von Arenicola piscatorum 87
2. Ueber die chemische Beschaffenheit der Eierschalen von Mustelus laevis und Tropidonotus natrix 89
3. Das Gorgonidenroth und kritische Bemerkungen zu *Merejkowski*'s angeblichen Entdeckungen des Zoonerythrins bei wirbellosen Thieren 92
Erklärung der Tafeln 94

In *Carl Winter's Universitätsbuchhandlung* in *Heidelberg* sind neu erschienen:

Vergleichend-physiologische Vorträge

von

Dr. C. Fr. W. Krukenberg.

I. **Die Bedeutung der vergleichenden Methode für die Biologie.** gr. 8°. brosch. 1 M. 20 Pf.

II. **Grundzüge einer vergleichenden Physiologie der Verdauung.** gr. 8°. brosch. 1 M. 60 Pf.

☞ Diese Vorträge werden die Hauptgrundzüge einer vergleichenden Physiologie in den einzelnen für die gesammte Biologie wichtigeren Abschnitten gemeinverständlich behandeln. In den Anmerkungen wird die Literatur möglichst vollständig angegeben werden, so daß der Biologe einerseits eine Anschauung von den Resultaten und Tendenzen der vergleichenden Physiologie erhält, und der Fachmann anderseits zugleich die Mittel, sich über den Stand der Kenntnisse in einem Specialfach in kürzester Frist informiren zu können.

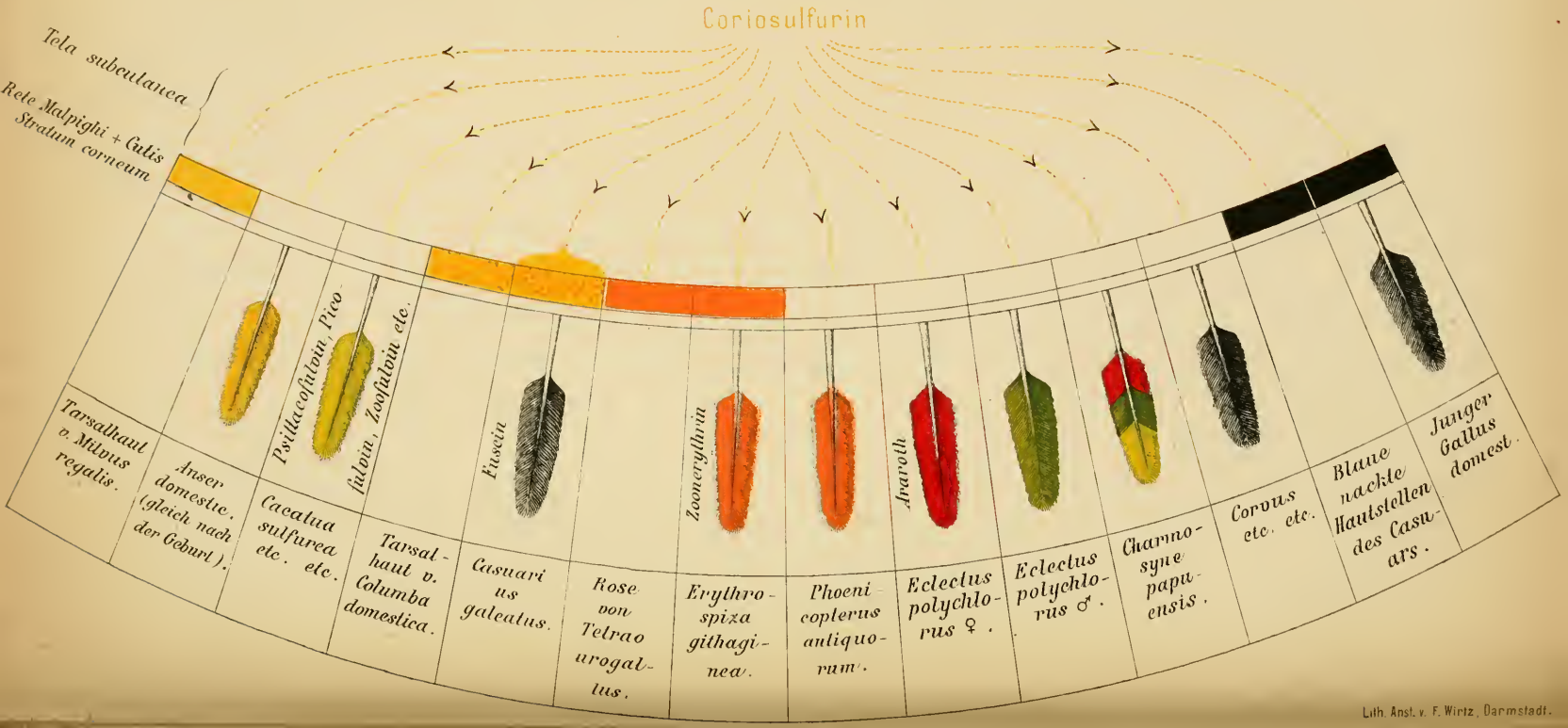
Die weiteren Hefte werden enthalten: **Die Grundzüge einer vergleichenden Physiologie der Nerven und Muskeln, der Circulations- und Respirationsvorgänge, der Bewegungserscheinungen** u. s. w.

Jedes Heft ist einzeln käuflich. Mit dem letzten Heft wird ein Gesammttitel und Inhaltsverzeichniss geliefert.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei.

Schematische Ausführung

der Vertheilung u. der Metamorphosen des Coriosulfurins in den Hautgebilden verschiedener Vogelarten.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

Fig. 1.

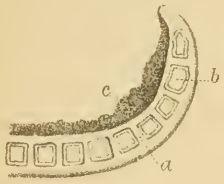


Fig. 2

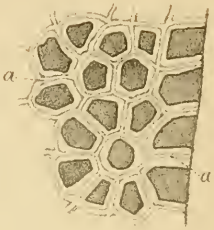


Fig. 3.

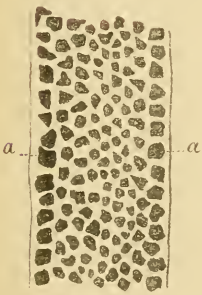


Fig. 4.

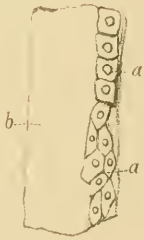
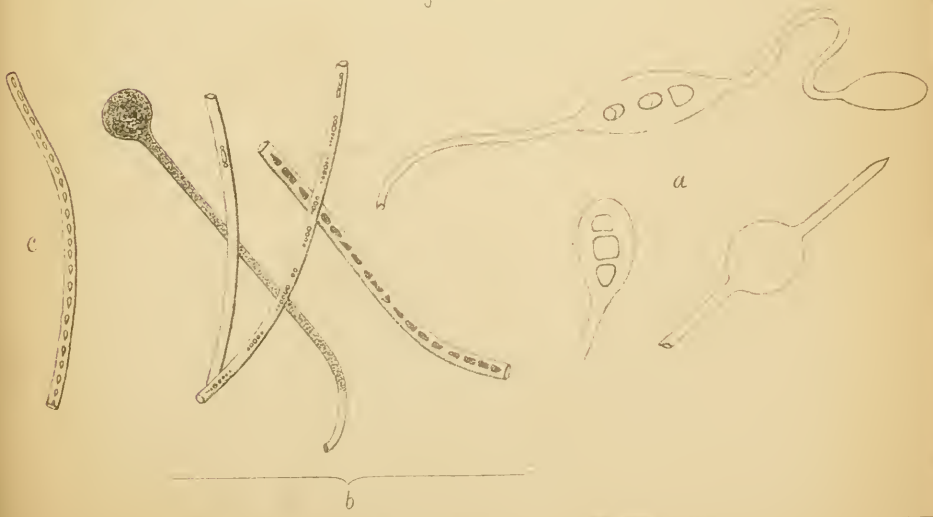


Fig. 5.

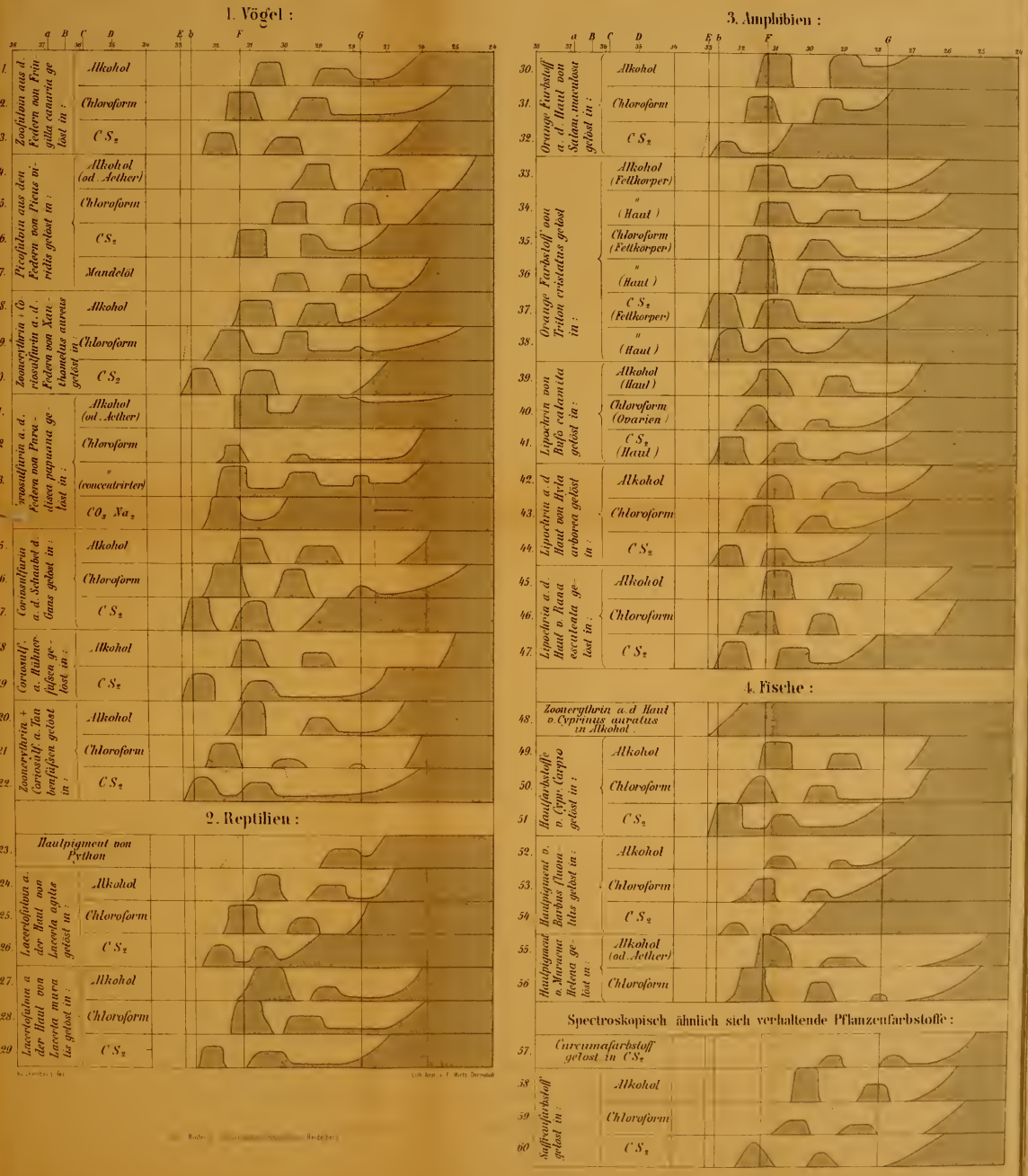


Krukenberg Sc.

Lith Anst v. F. Wirtz, Darmstadt.

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung Heidelberg

Spectren der gelben u. rothen Farbstoffe
(speciell aus den Hautgebilden) von Vögeln, Reptilien, Amphibien u. Fischen.



E. J. B. & Co.
APR. 1943
BINDERS